

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 10 月 10 日 (10.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/079131 A1

(51) 国際特許分類: C07C 43/205, 69/96,
43/225, 69/92, 69/773, 43/215, 69/618, 69/65, 69/734,
69/82, 69/76, 69/94, 235/56, 271/58, 317/22, C07F 7/08,
G03F 7/004, C08K 5/00, C08L 101/00, H01L 21/30

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/03140

(22) 国際出願日: 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-97019 2001 年 3 月 29 日 (29.03.2001) JP
特願2001-97020 2001 年 3 月 29 日 (29.03.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
関西新技術研究所 (KANSAI RESEARCH INSTI-
TUTE, INC.) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府 大阪市 中央
区 平野町 4 丁目 1-2 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 花畑 誠 (HAN-
ABATA, Makoto) [JP/JP]; 〒600-8813 京都府 京都市
下京区中堂寺南町 17 京都リサーチパーク 株
式会社関西新技術研究所内 Kyoto (JP). 佐藤 正洋

(SATO, Masahiro) [JP/JP]; 〒600-8813 京都府 京都市
下京区中堂寺南町 17 京都リサーチパーク 株
式会社関西新技術研究所内 Kyoto (JP). 片山 淳子
(KATAYAMA, Junko) [JP/JP]; 〒600-8813 京都府 京都市
下京区中堂寺南町 17 京都リサーチパーク
株式会社関西新技術研究所内 Kyoto (JP). 北島 さつ
き (KITAJIMA, Satsuki) [JP/JP]; 〒600-8813 京都府
京都市 下京区中堂寺南町 17 京都リサーチパー
ク株式会社関西新技術研究所内 Kyoto (JP). 丹羽 淳
(NIWA, Atsushi) [JP/JP]; 〒600-8813 京都府 京都市 下
京区中堂寺南町 17 京都リサーチパーク 株式会
社関西新技術研究所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 鎌田 充生 (KUWATA, Mitsuo); 〒530-0047 大
阪府 大阪市 北区 西天満 6 丁目 3 番 19 号 フヨウビ
ル 10 階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OPTICALLY ACTIVE COMPOUND AND PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

WO 02/079131 A1

(54) 発明の名称: 光活性化合物および感光性樹脂組成物

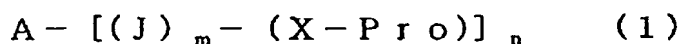
(57) Abstract: An optically active compound which is represented by the following formula (1) and is used in combination with a photosensitizer: $A-[(I)_m-(X-Pro)]_n$ (1) wherein A represents a hydrophobic unit comprising at least one hydrophobic group selected among hydrocarbon groups and heterocyclic groups; I represents a connecting group; X-Pro represents a hydrophilic group protected by a protective group Pro eliminable with light irradiation; m is 0 or 1; and n is an integer of 1 or larger. The protective group Pro may be eliminable upon light irradiation by the action of the photosensitizer (especially an acid generator), or may be a hydrophobic protective group. The hydrophilic group may be hydroxyl, carboxyl, etc. The optically active compound is highly sensitive even to short-wavelength lights and is useful in the field of resists for forming a pattern with high resolution.

[続葉有]



(57) 要約:

光活性化合物は、下記式(1)で表され、感光剤と組み合わせて使用される。



(式中、Aは、炭化水素基及び複素環基から選択された少なくとも一種の疎水性基で構成された疎水性ユニットを示し、Jは連結基を示し、X-Proは光照射に起因して脱離可能な保護基Proで保護された親水性基を示す。mは0又は1、nは1以上の整数である)

前記保護基Proは、光照射により、感光剤(特に酸発生剤)と関連して脱離可能であってもよく、疎水性保護基であってもよい。親水性基は、ヒドロキシル基、カルボキシル基などであってもよい。光活性化合物は、レジスト用途において、短波長の光源に対しても高感度であり、高解像度でパターンを形成するのに有用である。

明 細 書

光活性化化合物および感光性樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、感光剤と組み合わせて用いられ、紫外線や遠紫外線（エキシマーレーザーなども含む）などの光線を用いて半導体集積回路などの微細パターンを形成するのに有用な光活性化化合物、及びこの化合物で構成された感光性樹脂組成物とそのパターン形成方法に関する。

背景技術

半導体レジストの分野においては、超LSIの開発に伴い、より高度な微細加工技術が求められており、従来の高圧水銀灯のg線（波長436nm）やi線（波長365nm）に代わって、より短波長の光源、例えば、KrFエキシマーレーザー（波長248nm）、ArFエキシマーレーザー（波長193nm）及びF₂エキシマーレーザー（波長157nm）などが利用されている。

また、半導体集積回路の高集積化とともに、レジストに対して解像度の向上（サブミクロンあるいはクォーターミクロン以下のパターン形成）、ドライ現像プロセスにおける耐エッチング特性の向上なども要求されている。

しかし、g線やi線を用いる従来のレジスト材料、例えば、ノボラック樹脂／ジアゾナフトキノン型ポジ型レジストは、ノボラック樹脂の光吸収に起因して、KrFエキシマーレーザーやArFエキシマーレーザーを用いても、感度および解像力が大きく低下する。

より短波長の露光源に対して適用可能なレジストとして、I. Sondi and E. Matijevic, Resist Technology and Processing XVII, Francis M. Houlihan, Editor, Proceedings of SPIE Vol.

3999(2000)の第627～637頁には、 SiO_2 ナノ粒子（シリカゾル）を含有するp-ヒドロキシスチレン- α -ブチルアクリレートコポリマーで構成されたフィルムが開示され、このような SiO_2 ナノ粒子を含むレジストが高い解像度を示すこと、及び透明な SiO_2 ナノ粒子を用いたレジストシステムが、157nmなどの波長に対して有用であることなどが記載されている。しかし、このような方法では、露光部と未露光部との溶解速度の差を大きくできず、解像度を十分に改善できない。

従って、本発明の目的は、感光剤との組合せにおいて、レジストの感度及び解像度を改善するために有用な光活性化合物、それを用いた感光性樹脂組成物及びパターン形成方法を提供することにある。

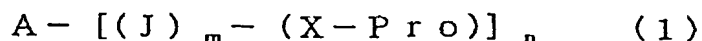
本発明の他の目的は、短波長の露光源に対しても高感度であり、高解像度の微細パターンを形成するのに有用な光活性化合物、それを用いた感光性樹脂組成物及びパターン形成方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、露光部と未露光部とにおいて、現像液に対する溶解度差を大きくするのに有用な光活性化合物、それを用いた感光性樹脂組成物及びパターン形成方法を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、光照射に起因した脱保護により親水化可能な光活性化合物を感光剤と組み合わせると、KrFエキシマーレーザーなどのより短波長の光源に対してもレジストの感度及び解像度を簡便に改善できることを見いだし、本発明を完成した。

すなわち、本発明の光活性化合物は、下記式（1）で表され、感光剤と組み合わせ用いられる。

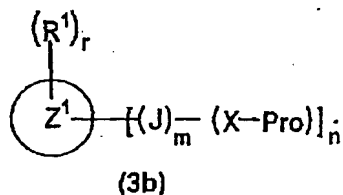


(式中、Aは、炭化水素基及び複素環基から選択された少なくとも一種の疎水性基で構成された疎水性ユニットを示し、Jは連結基を示し、X-Proは光照射に起因して脱離可能な保護基Proで保護された親水性基を示す。mは0又は1、nは1以上の整数である)

5 前記保護基 P r o は、光照射により、感光剤と関連して脱離可能であつてもよい。また、保護基 P r o は、疎水性保護基であつてもよく、この疎水性保護基の脱離により、ヒドロキシル基又はカルボキシル基を生成可能であつてもよい。前記保護基 P r o は、(i)アルコキシアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、オキサシクロアルキル基、架橋環式脂環族基、アルキルシリル基などのヒドロキシル基に対する保護基であつてもよく、(ii)アルキル基、橋架環式脂環族炭化水素基、オキサシクロアルキル基、ラクトン環基、カルバモイル基又は N-置換カルバモイル基などのカルボキシル基に対する保護基であつてもよい。前記式 (1) における疎水性ユニット A は、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基などで構成してもよい。

前記連結基 J は、例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、オキシアルキレン基、アルキレンオキシ基、ポリ（オキシアルキレン）基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、アミド基、ウレタン基、尿素基などであってもよい。なお、n は 1 ~ 10 程度である。

前記式で表される光活性化合物には、種々の化合物、例えば、下記式(3b)で表される化合物が含まれる。

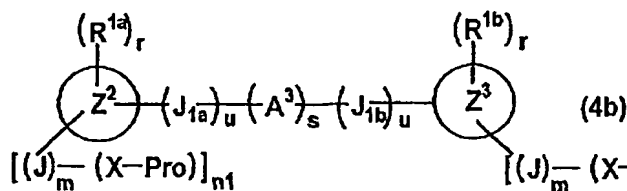


25 (式中、Z¹は、同一又は異なって、炭化水素環又は複素環を示し、

R^1 は同一又は異なって、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はケイ素含有基を示し、 r は0又は1以上の整数を示す。 J 、 m 、 X 、 Pro 、 n は前記に同じ)

- 5 前記 Z^1 は、例えば、 C_4-40 脂環族炭化水素、 C_6-40 芳香族炭化水素であってもよく、 R^1 は、同一又は異なって、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、ケイ素含有基などであってもよく、 r は、例えば、0～4程度であってもよい。連結基 J は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基などであ
- 10 ってもよく、 m は0又は1、 n は1～6程度である。

光活性化合物には、下記式(4b)で表される化合物も含まれる。



- (式中、 Z^2 及び Z^3 は、同一又は異なって、炭化水素環又は複素環を示し、 A^3 は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、オキシアルキレン基、アルキレンオキシ基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、アミド基、ウレタン基、尿素基、スルホニル基から選択された連結基を示し、 s 及び u は同一又は異なって0又は1である。 J_{1a} 及び J_{1b} は同一又は異なって A^3 と異なる連結基を示し、 R^{1a} 及び R^{1b} は同一又は異なってハロ
- 15 ゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はケイ素含有基を示し、 $n1$ 及び $n2$ はそれぞれ独立して0又は1以上の整数であり、 $n1+n2 \geq 1$ である。 r 、 m 、 X 、 Pro は前記に同じ)
- 20

- 上記化合物において、連結基 A^3 が、直接結合、アルキレン基、
- 25 アルケニレン基、アルキニレン基、オキシアルキレン基、アルキレ

- ンオキシ基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、アミド基、ウレタン基、尿素基又はスルホニル基であるとき、 u は0であってもよく、連結基 A^3 が、シクロアルキレン基又はアリーレン基であるとき、 u は1であつてもよい。また、連結基 A^3 が、シクロアルキレン基又はアリーレン基であるとき、連結基 J_{1a} 及び J_{1b} は直接結合又はアルキレン基であってもよい。さらに、連結基 A^3 が、シクロアルキレン基又はアリーレン基であるとき、連結基 J_{1a} 及び J_{1b} は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選択された置換基を有していてもよいアルキレン基であってもよい。前記式において、 $Z^2-(J_{1a})_u-(A^3)_s-(J_{1b})_v-Z^3$ で表される疎水性ユニットは、(a) ビフェノール類、(b) ビス(ヒドロキシアリール) C_{1-10} アルカン類、(c) ビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、(d) A^3 がカルボニル基、酸素原子、エステル基、アルキレンオキシ基、オキシアルキレン基、アミド基又はスルホニル基であるビスフェノール類、(e) A^3 がベンゼン環であり、 J_{1a} 及び J_{1b} がアルキレン基であるビスフェノール類及び(h) フルオレン骨格を有するビスフェノール類から選択された化合物に対応する疎水性ユニットであってもよく、 $n_1 + n_2 = 1 \sim 10$ であってもよい。
- 20 本発明は、前記光活性化合物とベース樹脂と感光剤とで構成されている感光性樹脂組成物も包含する。前記感光性樹脂組成物は、水又はアルカリ現像可能であってもよく、ポジ型感光性樹脂組成物であってもよい。ベース樹脂は、酸の作用により親水性基を生成可能な樹脂で構成してもよく、感光剤は光酸発生剤で構成してもよい。
- 25 前記ベース樹脂は、例えば、ヒドロキシル基及びカルボキシル基から選択され、かつ酸の作用により脱離可能な保護基で保護可能な親水性基を有する単量体の単独又は共重合体で構成してもよい。前記組成物において、光活性化合物と感光剤との割合(重量比)は、例えば、前者/後者 = 0.01/1 ~ 100/1程度の範囲から選択

できる。また、感光剤の使用量は、ベース樹脂100重量部に対して0.1～50重量部程度であってもよく、光活性化合物の使用量は、ベース樹脂100重量部に対して1～1000重量部程度であってもよい。また、本発明には、前記感光性樹脂組成物（特にポジ
5 型感光性樹脂組成物）を基板に塗布し、露光した後、加熱処理し、さらに現像してパターンを形成する方法も含まれる。

図面の簡単な説明

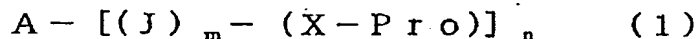
図1は実施例1で得られた1-(1-エトキシ)エトキシ-4-
10 イソプロピルベンゼンの¹H-NMRスペクトルである。

図2は実施例4で得られた1-(t-ブトキシカルボニルオキシ)-4-イソプロピルベンゼンの¹H-NMRスペクトルである。

発明を実施するための最良の形態

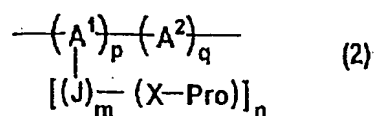
15 [光活性化合物]

本発明の光活性化合物は、下記式(1)で表され、感光剤と組み合わせて用いられる。



（式中、Aは、炭化水素基及び複素環基から選択された少なくとも
20 一種の疎水性基で構成された疎水性ユニットを示し、Jは連結基を示し、X-Proは光照射に起因して脱離可能な保護基Proで保護された親水性基を示す。mは0又は1、nは1以上の整数（例えば、1～10、好ましくは1～8程度）である）

前記光活性化合物は、前記ユニット(1)を有する限り、単独又は共
25 重合体、多量体（ダイマー、トリマー、オリゴマーなど）であってもよく、この多量体は、例えば、下記式(2)で表すことができる。



(式中、 A^1 は、前記Aに同じく、炭化水素基及び複素環基から選択された少なくとも一種の疎水性基で構成された疎水性ユニットを示し、 A^2 は共重合ユニットであり、前記Aに同じく、炭化水素基及び複素環基から選択された少なくとも一種の疎水性基で構成された疎水性ユニットを示し、前記 A^1 及び A^2 は、同一又は異なっているてもよい。 p は1以上の整数、及び q は0以上の整数であり、 $p/q = 30/70 \sim 100/0$ である。 J 、 X 、 Pro 、 m 及び n は前記に同じ)

前記式(2)において、 p は1~100、好ましくは1~50、
10 さらに好ましくは1~20程度である。 p/q は、好ましくは $p/q = 50/50 \sim 100/0$ 、さらに好ましくは $70/30 \sim 100/0$ 程度である。また、 $p+q$ は、2~100、好ましくは2~50、さらに好ましくは2~20程度である。

好ましい疎水性ユニットは、前記式(1)で表されるモノマー、
15 及び前記式(2)で表されるダイマー($p=2$ 、 $q=0$ の場合)、トリマー、又はオリゴマーなどである。

前記式(1)及び(2)の疎水性ユニットA、 A^1 及び A^2 で表される炭化水素基には、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基などが含まれる。前記脂肪族炭化水素基(一価、二価基又は
20 多価基)に対応する脂肪族炭化水素としては、アルカン(例えば、ブタン、ヘキサンなどの C_{1-30} アルカン(例えば、 C_{1-10} アルカン)、好ましくは C_{2-20} アルカン(例えば、 C_{2-6} アルカン)など)、アルケン(エテンなどの C_{2-30} アルケン(例えば、 C_{2-6} アルケン)など)、アルキン(エチンなどの C_{2-30} アルキン(例えば、 C_{2-6}
25 アルキン)など)などが挙げられる。

疎水性ユニットは、通常、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基から選択された少なくとも一種の炭化水素環基(又は疎水性基)で構成されている。脂環式炭化水素基や芳香族炭化水素基は、単環式炭化水素基であってもよく、縮合環式炭化水素基であってもよい。

- 脂環式炭化水素基に対応する脂環族炭化水素としては、 C_{4-40} 脂環族炭化水素、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの C_{4-16} シクロアルカン（例えば C_{5-10} シクロアルカン、好ましくは C_{5-8} シクロアルカン）、シクロヘキセンなどの C_{5-16} シクロアルケン（例えば C_{5-10} シクロアルケン、好ましくは C_{5-8} シクロアルケン）などの単環式炭化水素；
- 5 又はトリシクロアルカン（ノルボルナン、アダマンタン、デカリンなどの C_{6-40} 又はトリシクロアルカン、例えば C_{6-16} 又はトリシクロアルカン）、又はトリシクロアルケン（ノルボルネンなどの C_{6-40} 又はトリシクロアルケン、例えば C_{6-16} 又はトリシクロアルケン）などの架橋環式炭化水素などが挙げられる。芳香族炭化水素基に対応する芳香族炭化水素としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、ターフェニレンなどの C_{6-40} 芳香族炭化水素（特にベンゼン又はナフタレンなどの C_{6-16} 芳香族炭化水素）、
- 15 ビスフェノール類（ビスフェノール、ビスフェノールA、AD、E、F、M、P、S、Zなど）やポリフェノール類に対応する芳香族炭化水素（例えば、 C_{12-40} 芳香族炭化水素）、フルオレン骨格を有するフェノール類に対応する芳香族炭化水素（例えば、 C_{12-40} 芳香族炭化水素）などが例示できる。上記ビスフェノール類やポリフェノール類については、例えば、本州化学工業（株）発行「第7版 二核フェノールズ」「第5版 多核フェノールズ」、旭有機材工業（株）2000年1月17日発行「第1版 フェノール誘導体カタログ」に記載の「メチロール化合物」「ホルミル含有化合物」「対称ビスフェノール類」「非対称ビスフェノール類」「対称ビス多価フェノール類A」「対称ビス多価フェノール類B」「メタン型トリスフェノール類A」「メタン型トリスフェノール類B」「直鎖状トリスフェノール類」「直鎖状テトラキスフェノール類」「放射状テトラキスフェノール類」「直鎖状五核体化合物」「直鎖状六核体化合物」「放射状六核体化合物」「枝分かれ六核体化合物」「トリメチロール
- 20
- 25

フェノールからの四核体化合物」「異種フェノールからなる放射状四核体化合物」などを参照できる。また、フルオレン骨格を有するフェノール類については、例えば、本州化学工業（株）発行「第7版 二核フェノールズ」などを参照できる。なお、前記脂環族炭化水素には、上記芳香族炭化水素を部分的又は完全に水素添加した炭化水素類も含まれる。

疎水性ユニットA、 A^1 及び A^2 で表される複素環基に対応する複素環としては、酸素原子、窒素原子及びイオウ原子から選択された少なくとも1つのヘテロ原子を含む複素環（特に、5又は6員複素環など）、例えば、オキサシクロヘキサン環、ピラン環などの5又は6員飽和又は不飽和酸素含有環；ピロール環、ピリジン環などの5又は6員飽和又は不飽和窒素含有環；チアシクロヘキサン環、チアピラン環などの5又は6員飽和又は不飽和イオウ原子含有環などが例示できる。複素間は、5又は6員複素環と炭化水素環（ベンゼン環など）との縮合複素環であってもよい。

疎水性ユニットは、少なくとも1つの前記疎水性基で構成すればよく、前記疎水性基単独で構成してもよく、直接又は連結基を介して互いに結合した複数の疎水性基で構成してもよい。

疎水性ユニットは、置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子）、アルキル基〔メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ラウリル基などの C_{1-11} アルキル基（好ましくは C_{1-10} アルキル基、特に C_{1-6} アルキル基など）など〕、シクロアルキル基〔シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル基などの C_{4-10} アルキル基（好ましくは C_{5-10} アルキル基など）など〕、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基〔ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基などのヒドロキシ C_{1-6} アルキル基など〕、アルコキシ基〔メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポ

キシ、ブトキシ、*t*-ブトキシ、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基などの C_{1-18} アルコキシ基（好ましくは C_{1-10} アルコキシ基、特に C_{1-6} アルコキシ基など）など]、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基 [メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル基などの C_{1-18} アルコキシカルボニル基（好ましくは C_{1-10} アルコキシカルボニル基、特に C_{1-6} アルコキシカルボニル基）など]、シクロアルキル基 [シクロヘキシル、シクロオクチル基などの C_{5-12} シクロアルキル基（好ましくは C_{5-10} シクロアルキル基、特に C_5-8 シクロアルキル基）]、アリール基 [フェニル、ナフチル基などの C_{6-14} アリール基（好ましくは C_{6-10} アリール基）]、アラルキル基 [ベンジル、フェネチル基などの C_{6-14} アリール- C_{1-6} アルキル基（好ましくは C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキル基など）]、アシル基 [ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基などの C_{1-6} アルキルカルボニル基、ベンゾイル基、トルイル基などの C_{6-10} アリールカルボニル基など]、アルキルシリル基などのケイ素含有基 [メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、プロピルシリル、ブチルシリル、*t*-ブチルシリル、ヘキシルシリル基などの C_{1-18} アルキルシリル基（好ましくは C_{1-10} アルキルシリル基、さらに好ましくはトリ C_{1-6} アルキルシリル基、特にトリ C_{1-4} アルキルシリル基など）、 C_{1-18} アルキルシリル C_{1-4} アルキル基（例えば、トリ C_{1-6} アルキルシリル C_{1-4} アルキル基）、 C_{1-18} アルキルシリル C_{2-4} アルケニル基（例えば、トリ C_{1-6} アルキルシリル C_{2-4} アルケニル基）、 C_{1-18} アルキルシリル C_{2-4} アルキニル基（例えば、 C_{1-6} アルキルシリル C_{2-4} アルキニル基）など]、ニトロ基、シアノ基などが挙げられる。置換基は、アルキルアミノ基であってもよく、このアルキルアミノ基としては、例えば、アルキ

ル部分が前記アルキル基に対応するN-アルキルアミノ基 ($N-C_{1-18}$ アルキルアミノ基、好ましくは $N-C_{1-10}$ アルキルアミノ基、特に $N-C_{1-6}$ アルキルアミノ基など) 及びN, N-ジアルキルアミノ基 (N, N -ジ C_{1-18} アルキルアミノ基、好ましくは N, N -ジ C_{1-10} アルキルアミノ基、特に N, N -ジ C_{1-6} アルキルアミノ基など) などが挙げられる。

前記疎水性ユニットは、連結基Jを介して、親水性基(親水性基の残基)Xに結合していてもよい。前記式(1)及び(2)において、連結基Jは、例えば、アルキレン基[メチレン、エチレン、ジメチルメチレン、ジ(トリフルオロメチル)メチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、t-ブチレンなどの直鎖又は分岐鎖状アルキレン基(C_{1-6} アルキレン基など)]、アルケニレン基[ビニレン、イソプロペニレン、プロペニレンなどの C_{2-4} アルケニレン基など]、アルキニレン基[エチニレン基などの C_{2-4} アルキニレン基など]、シクロアルキレン基[シクロヘキシレン基などの C_{4-8} アシクロアルキレン基など]、アリーレン基[フェニレンなどの C_6-10 アリーレン基など]であってもよい。さらに、連結基Jは、オキシアルキレン基、アルキレンオキシ基、ポリ(オキシアルキレン)基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基(カルボニルオキシ基($-C(=O)O-$)、オキシカルボニル基($-OC(=O)-$))、アミド基、ウレタン基、尿素基などであってもよい。

連結基Jは、通常、アルキレン基[直鎖又は分岐鎖状アルキレン基(C_{1-6} アルキレン基など)]、アルケニレン基[ビニレンなどの C_{2-4} アルケニレン基など]、アルキニレン基[エチニレン基などの C_{2-4} アルキニレン基など]、シクロアルキレン基[シクロヘキシレン基などの C_{4-8} アシクロアルキレン基など]、アリーレン基[フェニレンなどの C_6-10 アリーレン基など] などである。

さらに、保護基Proで保護された基Xに対応する親水性基(以下、基Xを単に親水性基という場合がある)としては、アミノ基、

N-置換アミノ基 (N, N-ジC₁₋₄アルキルアミノ基など) などに加えて、ヒドロキシル基、カルボキシル基、及びこれらの親水性基に対応するイオウ含有誘導体基 (メルカプト基、チオカルボキシル基、ジチオカルボキシル基など) などの水又はアルカリ可溶性基
5 などが例示できる。特にヒドロキシル基 (フェノール性ヒドロキシル基など) 及びカルボキシル基が好ましい。

ヒドロキシル基の保護基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソブチル基、t-ブチル基、2-シクロヘキシル-2-プロピル基、ヘキシル基などの置換基を有していてもよいC₁₋₁₂
10 アルキル基 (好ましくはC₁₋₁₀アルキル基、さらに好ましくはC₁₋₆アルキル基); クロロメチル基、フルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロプロピル基などのハロC₁₋₄アルキル基 (好ましくはハロC₁₋₄アルキル基、さらに好ましくはフルオロC₁₋₄アルキル基); シクロヘキシル基、1-
15 メチルシクロヘキシル基などの置換基を有していてもよいC₅₋₈シクロアルキル基 (例えば、C₅₋₆シクロアルキル基); 置換基を有していてもよいデカリニル基又は水添ナフチル基 (例えば、1-デカリニル基、2-デカリニル基、2-メチル-2-デカリニル基など)、置換基を有していてもよいアダマンチル基 (例えば、1-アダマン
20 チル基、2-アダマンチル基、1-メチル-2-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基など)、置換基を有していてもよいノルボルニル基 (例えば、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基、2-メチル-2-ノルボルニル基など)、置換基を有していてもよいボルニル基 (例えば、2-ボルニル基など) などの置換基を有
25 していてもよい2乃至4環式C₃₋₃₀炭化水素環基 (架橋環式脂環族炭化水素基 (例えば、ビ乃至テトラシクロアルキル基など)); ナフチル基 (例えば、2-ナフチル基など)、水添ナフチル基 (例えば、1, 4-ジヒドロ-2-ナフチル基など) などの縮合多環式炭化水素基; 2, 4-ジニトロフェニル基などのアリール基 (例えば、二

トロ基置換フェニル基など);ベンジル基、2,6-ジクロロベンジル基、2-ニトロベンジル基、トリフェニルメチル基などのアラルキル基(例えば、置換基を有していてもよいモノ乃至トリ C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキル基など);テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基などのオキサシクロアルキル基(例えば、5~8員オキサシクロアルキル基など);アルコキシアルキル基(例えば、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-メトキシ-イソプロピル基などの C_{1-6} アルコキシ- C_{1-6} アルキル基、好ましくは C_{1-4} アルコキシ- C_{1-4} アルキル基)などのアセタール系保護基;アルキルカルボニル基(ホルミル、アセチル、プロピオニル、イソプロピオニル、ブチリル、*t*-ブチリル、バレリル、イソバレリルなどの C_{1-10} アルキル-カルボニル基、好ましくは C_{1-8} アルキル-カルボニル基、さらに好ましくは C_{1-6} アルキル-カルボニル基、特に C_{1-4} アルキル-カルボニル基)、シクロアルキルカルボニル基(シクロヘキシルカルボニル基などの C_{5-8} シクロアルキル-カルボニル基、好ましくは C_{5-6} シクロアルキル-カルボニル基)、アリールカルボニル基(ベンゾイル基などの C_{6-10} アリール-カルボニル基など)などのアシル基;*t*-ブトキシカルボニル(*t*-BOC)基などの C_{1-6} アルコキシ-カルボニル基(例えば、 C_{1-4} アルコキシ-カルボニル基など);ベンジルオキシカルボニル基などのアラルキルオキシカルボニル基(例えば、 C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキルオキシ-カルボニル基など)、トリメチルシリル基などのアルキルシリル基(例えば、 C_{1-6} アルキルシリル、特にトリ C_{1-4} アルキルシリル基)などが挙げられる。

また、カルボキシ基の保護基としては、例えば、メチル、エチル、2-シクロヘキシル-2-プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基などの置換基を有していてもよい C_{1-12} アルキル基(好ましくは C_{1-10} アルキル基、さらに好ましくは C_{1-6} アルキ

ル基);シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基などの置換基を有していてもよい C_3-8 シクロアルキル基;置換基を有していてもよいデカリニル基(例えば、1-デカリニル基、2-デカリニル基、2-メチル-2-デカリニル基など)、置換基を有していてもよいアダマンチル基(例えば、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-メチル-2-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基など)、置換基を有していてもよいノルボルニル基(例えば、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基、2-メチル-2-ノルボルニル基など)、置換基を有していてもよいボルニル基(例えば、2-ボルニル基など)などの置換基を有していてもよい2乃至4環式 C_3-30 炭化水素環基(橋架環式脂環族炭化水素基);2,4-ジニトロフェニル基などのアリール基(例えば、ニトロ基置換フェニル基など);ベンジル基、2,6-ジクロロベンジル基、2-ニトロベンジル基、トリフェニルメチル基などのアラルキル基(例えば、置換基を有していてもよいモノ乃至トリ C_6-10 アリール- C_1-4 アルキル基など);置換基を有していてもよいテトラヒドロフランニル基(例えば、テトラヒドロフラン-3-イル基、3-メチルテトラヒドロフラン-3-イル基など)、置換基を有していてもよいテトラヒドロピラニル基(例えば、テトラヒドロピラン-3-イル基、3-メチルテトラヒドロピラン-3-イル基など)などの置換基を有していてもよいオキサシクロアルキル基(例えば、5~8員オキサシクロアルキル基など);置換基を有していてもよいγ-ブチロラクトン環基(例えば、テトラヒドロ-2-フラン-4-イル基、4-メチルテトラヒドロ-2-フラン-4-イル基など)、置換基を有していてもよいδ-バレロラクトン環基(例えば、テトラヒドロ-2-ピロ-4-イル基、4-メチルテトラヒドロ-2-ピロ-4-イル基など)などの置換基を有していてもよいラクトン環基;置換基(アルキル基、アリール基など)を有していてもよいカルバモイル基[カルバモイル基;N-メチルカルバモイル、N-エ

チルカルバモイル基などの $N-C_{1-6}$ アルキル-カルバモイル基
(好ましくは $N-C_{1-4}$ アルキル-カルバモイル基);フェニルカル
バモイル基などの C_{6-10} アリールカルバモイル基など];ジメチル
ホスフィノチオイル基などのジ C_{1-4} アルキルホスフィノチオイル
5 基;ジフェニルホスフィノチオイル基などのジ C_{6-10} アリールホ
スフィノチオイル基などが含まれる。

特に、保護基は、親水性基に疎水性を付与する疎水性保護基が好
ましい。例えば、ヒドロキシル基の保護基としては、アシル基(特
に t -ブチルカルボニル基、2,2-ジメチルプロピオニル基など
10 の C_{1-6} アルキル-カルボニル基)、アルコキシカルボニル基(t -
BOC基などの C_{1-6} アルコキシカルボニル基)、5又は6員オキサ
シクロアルキル基(テトラヒドロピラニル基など)、置換基を有して
いてもよいビ又はトリシクロアルキル基(2-ノルボルニル基、2-
メチル-2-ノルボルニル基などの置換基を有していてもよいノ
15 ルボルニル基、2-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチ
ル基などの置換基を有していてもよいアダマンチル基など)、アルコ
キシアルキル基(1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、
1-エトキシプロピル基、1-メトキシイソプロピル基などの C_{1-6}
アルコキシ- C_{1-6} アルキル基(特に C_{1-4} アルコキシ- C_{1-4}
20 アルキル基)など)、 C_{1-4} アルキルシリル基などが好ましい。カ
ルボキシ基の保護基としては、アルキル基(t -ブチル基などの
 C_{1-4} アルキル基)、置換基を有していてもよいビ又はトリシクロア
ルキル基(橋架環式脂環族炭化水素基、例えば、2-ノルボルニル
基、2-メチル-2-ノルボルニル基などの置換基を有していても
25 よいノルボルニル基、2-アダマンチル基、2-メチル-2-アダ
マンチル基などの置換基を有していてもよいアダマンチル基など)、
置換基を有していてもよい5又は6員オキサシクロアルキル基、置
換基を有していてもよいラクトン環基、カルバモイル基又は N -置
換カルバモイル基などが好ましい。

光活性化合物は、少なくとも1つの親水性基X（保護基で保護された親水性基-X-Pro）を有していればよく、複数の親水性基X（又は-X-Pro）を有していてもよい。すなわち、前記式（1）及び（2）のユニットにおけるnは、1以上の整数であればよく、
5 通常、前記疎水性ユニットの構造に応じて、1～10、好ましくは1～8（例えば、1～4）、さらに好ましくは1～7（例えば、1～3）程度の範囲から選択できる。

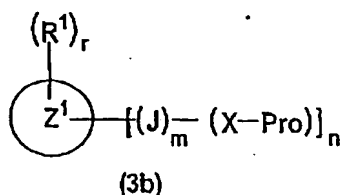
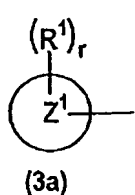
親水性基Xとしてヒドロキシル基、カルボキシル基などを有する化合物を例に挙げて、ユニット（A-X）に対応する化合物を以下
10 に例示する。

ヒドロキシル基を有する化合物としては、脂肪族アルコール（ヘキサノール、オクタノールなどのC₆₋₁₀アルカノールなど）、芳香族ヒドロキシ化合物〔フェノール、アルキルフェノール（ヒドロキシトルエン、ヒドロキシキシレン、エチルフェノール、プロピルフェノール、
15 イソプロピルフェノール、n-ブチルフェノール、s-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、ヘキシルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノールなどのC₁₋₁₂アルキルフェノールなど）などのフェノール類、ナフトールなどのC₆₋₁₀アリールアルコール類（特にフェノール類）；ベンジルアルコール、
20 フェネチルアルコールなどのアラルキルアルコール類（C₆₋₁₀アリール-C₁₋₄アルカノールなど）など〕、脂環族アルコール〔単環式脂環族アルコール（シクロヘキサノールなどのC₅₋₈シクロアルカノール；シクロヘキセニルアルコールなどのC₅₋₈シクロアルケノール；シクロヘキシルメタノールなどのC₅₋₈シクロアルキルC₁₋₄アルカノールなど）、架橋環式脂環族アルコール（ノルボルニルアルコール、アダマンチルアルコールなどのビ又はトリシクロアルカノールなど）など〕、複素環式アルコール〔ヒドロキシピリジンなど5又は6員不飽和複素環式アルコール；ヒドロキシオキサシクロヘキサンなどの5又は6員飽和複素環式アルコール（特にヒドロキ

シオキサシクロアルカン) など] などが挙げられる。ヒドロキシル基を有する化合物には、前記ビスフェノール類やポリフェノール類、フルオレン骨格を有するフェノール類なども含まれる。

カルボキシル基を有する化合物としては、脂肪族カルボン酸（酪酸、吉草酸、ピバル酸、ラウリン酸などの C_{4-12} 脂肪族カルボン酸、特に C_{6-12} 脂肪族カルボン酸など）、芳香族カルボン酸（安息香酸、ナフタレンカルボン酸などの C_{6-10} アリールカルボン酸；シクロヘキシル安息香酸などの C_{5-6} シクロアルキル- C_{6-10} アリールカルボン酸；カルボキシ安息香酸フェニル、フェニルカルボニルオキシ安息香酸などのカルボキシル基を有する C_{6-10} アリールカルボン酸の C_{6-10} アリールエステル；ピリジル安息香酸、ピリミジニル安息香酸、ピリダジニル安息香酸、ピリジルエチニル安息香酸などの複素環基を有する C_{6-10} アリールカルボン酸；ビフェニルカルボン酸；カルボキシフェニルエチニルベンゼンなど）、脂環族カルボン酸（カルボキシシクロヘキサン、フェニルシクロヘキサンカルボン酸などのカルボキシ C_{5-6} シクロアルカンなど）、複素環式カルボン酸（ピリジンカルボン酸など）などが例示できる。

疎水性ユニットは、鎖状ユニットであってもよいが、少なくとも環状ユニット（特に脂環族炭化水素ユニット、芳香族炭化水素ユニット）を含むと耐ドライエッチング性を向上でき、脂環族炭化水素ユニットを含むと、感度及び解像度などを向上できる。このような環状ユニットを含む疎水性ユニットは、例えば、下記式(3a)～(8a)で表わすことができる。また、前記式(3a)～(8a)で表される疎水性ユニットを有する光活性化合物は、例えば、下記式(3b)～(8b)で表すことができる。



(式(3a) (3b)中、 Z^1 は、同一又は異なって、炭化水素環又は複素環を示し、 R^1 は同一又は異なって、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はケイ素含有基を示し、 r は0又は1以上の整数を示す。 J 、 m 、 X 、 Pro 、 n は前記に同じ)

Z^1 で表される炭化水素環としては、前記Aの項で例示の脂環族及び芳香族炭化水素(C_{4-40} 脂環族炭化水素、 C_{6-40} 芳香族炭化水素)が挙げられ、シクロアルカン環(シクロヘキサン環などの C_{4-8} シクロアルカン環)、芳香族炭化水素環(ベンゼン環、ナフタレン環などの C_{6-10} アレーン環など)が好ましい。複素環としては、前記Aの項で例示の複素環が挙げられ、非芳香族性複素環(ピロリン環、ピペリジン環、ピペラジン環などの非芳香族性窒素含有複素環など)、芳香族性複素環(ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環などの芳香族性窒素含有複素環など)などが好ましい。

R^1 は前記疎水性ユニットの置換基に相当し、前記置換基の項で例示のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はケイ素含有基が挙げられる。 R^1 は、通常、同一又は異なって、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、又はケイ素含有基である。 R^1 などの疎水性ユニットの置換基が、シクロアルキル基、アリール基、フッ素原子、ケイ素含有基などの場合には、耐ドライエッチング性をさらに改善することもできる。 r は0又は1以上の整数(例えば1~6、好ましくは1~4)を示す。連結基 J は、通常、アルキレン基、アルケニレン基、又はアルキニレン基であり、 m は0又は1である。

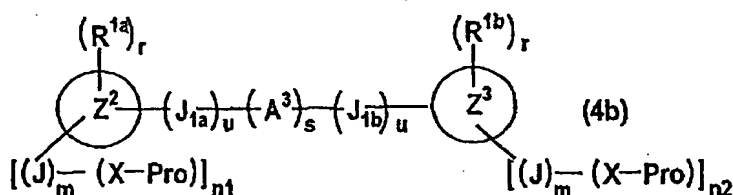
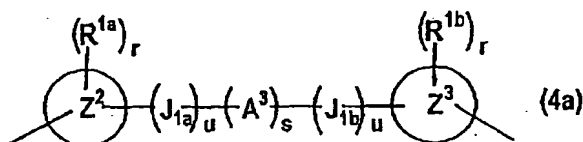
式(3b)で表される化合物において、 n は、通常、1~10(好ましくは1~6、さらに好ましくは1~4、特に1~3)程度である。

式(3a)に対応する化合物としては、例えば、一価フェノール類[フ

エノール類、アルキルフェノール類（クレゾール類、ヒドロキシキシレン類などの C_{1-12} アルキルフェノール類）、ハロゲン化フェノール類（4-ブロモフェノール、4-クロロフェノール、テトラフルオロフェノールなど）、アルコキシフェノール類（ C_{1-12} アルコキシフェノール類）、ニトロフェノール類、ナフトール類、アルキルナフトール類（ C_{1-12} アルキルナフトール類）、ハロゲン化ナフトール類、アルコキシナフトール類など、二価フェノール類[カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ハロゲン化二価フェノール類（2, 4-ジフルオロヒドロキノン、2, 3, 5, 6-テトラフルオロヒドロキノンなど）、ナフタレンジオール類など]、三価フェノール類[ピロガロール、フロログルシン、ナフタレントリオール類など]、これらのフェノール類に対応する脂環式アルコール類などが例示できる。アルコール式(3a)に対応する化合物には、前記架橋環式脂環族アルコール、アラルキルアルコール類、複素環式アルコールも含まれる。さらに、式(3a)に対応する化合物には、上記ヒドロキシル基含有化合物に対応するカルボキシル基含有化合物も含まれる。

式(3a)に対応する化合物には、ヒドロキシアルキル基を有する化合物、例えば、モノヒドロキシメチルフェノール類（4-ヒドロキシメチル-2, 5-ジメチルフェノール、2-シクロヘキシル-4-ヒドロキシメチル-5-メチルフェノール、2-t-ブチル-4-ヒドロキシメチル-5-メチルフェノールなどのヒドロキシメチル基を有する C_{1-10} アルキルフェノール類）、複数のヒドロキシメチル基を有するフェノール類（2, 6-ジヒドロキシメチル-4-メチルフェノール、2, 4-ジヒドロキシメチル-6-メチルフェノール、2, 6-ジヒドロキシメチル-3, 4-ジメチルフェノール、4-t-ブチル-2, 6-ジヒドロキシメチルフェノール、4-シクロヘキシル-2, 6-ジヒドロキシメチルフェノール、4, 6-ジヒドロキシメチル-2-イソプロピルフェノールなどの複数

のヒドロキシメチル基を有する C_{1-10} アルキルフェノール類) も含まれる。



- (式(4a) (4b)中、 Z^2 及び Z^3 は、同一又は異なって、炭化水素環又は複素環を示し、 A^3 は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、オキシアルキレン基、アルキレンオキシ基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基 (カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基)、アミド基、ウレタン基、尿素基、スルホニル基から選択された連結基を示し、 s 及び u は同一又は異なって 0 又は 1 である。 J_{1a} 及び J_{1b} は同一又は異なって A^3 と異なる連結基を示し、 R^{1a} 及び R^{1b} は同一又は異なってハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はケイ素含有基を示し、 $n1$ 及び $n2$ はそれぞれ独立して 0 又は 1 以上の整数であり、 $n1 + n2 \geq 1$ である。 r 、 m 、 X 、 Pro は前記に同じ)

- 環 Z^2 及び Z^3 としては、前記環 Z^1 と同様の炭化水素環 (C_{4-40} 脂環族炭化水素環又は C_{6-40} 芳香族炭化水素環) 又は複素環 (特に、シクロヘキサン環などの C_{4-8} シクロアルカン環、ベンゼン環などの C_{6-10} アレーン環) が例示できる。連結基 A^3 は前記例示の連結基 J と同様であってもよい。連結基 A^3 としてのアルキレン基としては、メチレン、エチレン、ジメチルメチレン、ジ (トリフルオロメチル) メチレン、イソプロピレン、 t -ブチレンなどの直鎖

又は分岐鎖状アルキレン基 (C_{1-6} アルキレン基など) などが挙げられる。アルケニレン基としては、ビニレンなどの C_{2-4} アルケニレン基などが挙げられ、アルキニレン基としては、エチニレン基などの C_{2-4} アルキニレン基などが挙げられる。シクロアルキレン基

5 には、例えば、シクロヘキシレン基などの C_{4-8} シクロアルキレン基などが挙げられる。アリーレン基としては、フェニレン、ナフチレン基などの C_{6-10} アリーレン基などが挙げられ、フルオレン-9, 9-ジイル基などの縮合炭化水素環基も含まれる。オキシアルキレン基やアルキレンオキシ基としては、前記アルキレン基に対応

10 する直鎖状又は分岐鎖状オキシアルキレン基 (オキシ C_{1-6} アルキレン基など) や直鎖状又は分岐鎖状アルキレンオキシ基 (C_{1-6} アルキレンオキシ基など) などが挙げられる。連結基 A^3 (特にアルキレン基) は前記例示の置換基、例えば、フッ素原子などのハロゲン原子、アルキル基 (C_{1-6} アルキル基など)、シクロアルキル基 (C_5

15 $-_8$ シクロアルキル基など)、アリール基 (フェニル基など) などの置換基を有していてもよい。また、これらの置換基は、さらに置換基を有していてもよく、例えば、置換基を有するシクロアルキル基、置換基を有するアリール基 (例えば、ヒドロキシフェニル基、アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基、ハロフェニル基など) など

20 であってもよく、アルキルフェニル基は、トリル基、キシリル基、*t*-ブチルフェニル基などであってもよく、アルコキシフェニル基は、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*t*-ブトキシフェニル基などであってもよく、ハロフェニル基は、プロモフェニル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基などであってもよい。連結

25 基 A^3 のアルキレン基に置換したアリール基 (特にフェニル基) は、通常、ヒドロキシル基を有していない場合が多い。

連結基 J_{1a} 及び J_{1b} としては、種類が異なる限り、前記連結基 A^3 と同様の連結基、例えば、メチレン、エチレン、ジメチルメチレン、ジ (トリフルオロメチル) メチレン、イソプロピレン、*t*-

- ブチレンなどの直鎖又は分岐鎖状アルキレン基 (C_{1-6} アルキレン基など) などが挙げられる。連結基 J_{1a} 及び J_{1b} は置換基 (前記 R^1 と同様の置換基)、例えば、ハロゲン原子、アルキル基 (C_{1-6} アルキル基など)、シクロアルキル基 (C_{5-8} シクロアルキル基など)、
- 5 アリール基 (フェニル基など) を有していてもよい。また、これらの置換基 (アルキル基、シクロアルキル基、アリール基) は、さらに置換基を有していてもよい。例えば、置換基を有するアルキル基 (炭化水素環にヒドロキシル基、アルキル基、ハロゲン原子などから選択された少なくとも一種の置換基を有していてもよいアリール
- 10 アルキル基又はシクロアルキルアルキル基、例えば、フェニル C_{1-6} アルキル基、ヒドロキシフェニル C_{1-6} アルキル基、アルキルフェニル C_{1-6} アルキル基、アルキルヒドロキシフェニル C_{1-6} アルキル基、ハロフェニル C_{1-6} アルキル基など)、置換基を有するシクロアルキル基 (ヒドロキシル基、アルキル基、ハロゲン原子などから
- 15 選択された少なくとも一種の置換基を有していてもよいシクロアルキル基、例えば、ヒドロキシシクロアルキル基、アルキルシクロヘキシル基、アルキルヒドロキシシクロヘキシル基など)、置換基を有するアリール基 (ヒドロキシル基、アルキル基、ハロゲン原子などから選択された少なくとも一種の置換基を有していてもよいアリ
- 20 ール基、例えば、ヒドロキシフェニル基、アルキルフェニル基、アルキルフェノール基など) などであってもよく、アルキルフェニル基は、トリル基、キシリル基、*t*-ブチルフェニル基などであってもよく、アルキルフェノール基は、メチルヒドロキシフェニル基、ジメチルヒドロキシフェニル基、*t*-ブチルヒドロキシフェニル基
- 25 などであってもよい。

s 及び m は同時に 0 であってもよく (すなわち、環 Z^2 及び Z^3 は直接結合してもよく)、 $s = 1$ 及び $m = 0$ であってもよく、 $s = 0$ 及び $m = 1$ 、 $s = 1$ 及び $m = 1$ であってもよい。

また、 R^{1a} 及び R^{1b} としては、前記 R^1 と同様の置換基が例示で

きる。置換基 R^1 の数 r は、それぞれの環 Z^2 及び Z^3 について、前記式(3a)と同様に 0 又は 1 ~ 6 (例えば、1 ~ 4) 程度であってもよい。

- なお、連結基 A^3 が、直接結合、アルキレン基、アルケニレン基、
 5 アルキニレン基、オキシアルキレン基、アルキレンオキシ基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基 (カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基)、アミド基、ウレタン基、尿素基、スルホニル基であるとき、通常、 $u = 0$ であり、連結基 A^3 が、シクロアルキレン基、アリーレン基であるとき、通常、 $u = 1$ である。
 10 また、連結基 A^3 が、シクロアルキレン基、アリーレン基であるとき、通常、 J_{1a} 及び J_{1b} は直接結合又はアルキレン基である。

式(4b)で表される化合物において、 $n_1 + n_2 = 1 \sim 10$ (好ましくは 1 ~ 6 (例えば 1 ~ 4)、さらに好ましくは 2 ~ 6 (例えば、2 ~ 4)) 程度である。

- 15 式(4a)に対応する化合物 ($Z^2-(J_{1a})_u-(A^3)_v-(J_{1b})_v-Z^3$ で表される疎水性ユニットを有する化合物) としては、例えば、次のような化合物が例示できる。

(a) ビフェノール類：

- ビフェノール、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシ) ビフェニル、
 20 ビス (2, 3, 5-トリメチル-4-ヒドロキシ) ビフェニル、ビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ) ビフェニル、ビス (3-アリル-4-ヒドロキシ) ビフェニル、ビス (3-フルオロ-4-ヒドロキシ) ビフェニル、ビス (3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシ) ビフェニル、3-ベンゾイミダゾリル-4, 4'-ジ
 25 ヒドロキシビフェニル、ビス (3-ベンゾイミダゾリル-4-ヒドロキシ) ビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラ-*t*-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニルなど。

(b) ビス (ヒドロキシアリール) アルカン類：

(b-1)ビス(ヒドロキシアリール)メタン類、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)メタン、ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メタン、ビス(2-ヒドロキシ-5-イソプロピルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3-ジメチルフェニル)メタン、ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-イソプロピルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)メタン、ビス(4-フェニル-2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-シクロヘキシル-2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2-メチル-3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4, 5-ジヒドロキシ-2-メチルフェニル)メタン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、2', 4-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4', 5-トリヒドロキシ-2-メチルジフェニルメタン、2', 4-ジヒドロキシ-3, 5-ジメチルジフェニルメタン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-3', 5'-ジメチルジフェニルメタン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-2', 3', 5'-トリメチルジフェニルメタン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルメタン、2, 4, 4'-トリヒドロキシ-3', 5'-ジメチルジフェニルメタン、2, 4, 4'-トリヒドロキシ-3, 3', 5'-トリメチルジフェニルメタン、4, 4', 5-トリヒドロキシ-2, 3', 5'-トリメチルジフェニルメタン、

2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-3', 5'-ジメチルジフェニルメタンなど;

(b-2) アリール-ビス (ヒドロキシアリール)・メタン類、例えば、
 1-フェニル-1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、
 5 1-フェニル-1, 1-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) メタン、1-フェニル-1, 1-ビス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、1-ビフェニル-1, 1-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) メタン、1-(4-メチルフェニル)-1, 1-ビス (4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル) メタン、1-(4-メチルフェニル)-1, 1-ビス (4-ヒドロキシ-2, 3, 6-トリメチルフェニル) メタン、1-(4-イソプロピルフェニル)-1, 1-ビス (4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル) メタン、1-(2-メトキシフェニル)-1, 1-ビス (4-ヒドロキシ-2, 3, 6-トリメチルフェニル) メタン、1-(4-メトキシフェニル)-1, 1-ビス (4-ヒドロキシ-2, 3, 6-トリメチルフェニル) メタン、1-(4-メトキシフェニル)-1, 1-ビス (4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル) メタン、1-(4-フルオロフェニル)-1, 1-ビス (3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ジフェニル-1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (4, 5-ジヒドロキシ-2-メチルフェニル) フェニルメタン、ビス (5-クロロ-2, 4-ジヒドロキシフェニル) フェニルメタン、ビス (5-クロロ-2, 4-ジヒドロキシフェニル)-4-エチルフェニルメタン、ビス (5-クロロ-2, 4-ジヒドロキシフェニル)-4-tert-ブチルフェニルメタン、
 15 25 ビス (4, 5-ジヒドロキシ-2-tert-ブチルフェニル) フェニルメタンなど;

(b-3) ビス (ヒドロキシアリール) エタン類、例えば、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 2-ビス (4-ヒド

ロキシフェニル) エタン、1, 2-ビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) エタン、1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル) エタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル) エタン、1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) エタン、1, 1-ビス (2-メチル-5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1-ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1-ビス (5-クロロ-2, 4-ジヒドロキシフェニル) エタンなど;

(b-4) アリール-ビス (ヒドロキシアリール) エタン類、例えば、1-フェニル-1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、1-フェニル-1, 1-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) エタン、1-フェニル-1, 1-ビス (4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル) エタン、1-フェニル-1, 1-ビス (4-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル) エタン、1-(4-ニトロフェニル)-1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタンなど;

(b-5) ビス (ヒドロキシアリール) プロパン類、例えば、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-アリル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-(1-メチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-(1-メチルプロピル)

- 4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(3-(1,
 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1,
 1-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) プロパ
 ン、2, 2-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)
 5 プロパン、*t*-ブチル化ビスフェノールA、2, 2-ビス(3-フ
 ルオロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-
 ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3
 -ニトロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-(4-ヒドロ
 キシフェニル)-2-(2-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-
 10 (4-ヒドロキシフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル) プ
 ロパン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2, 4-ジヒド
 ロキシフェニル) プロパン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2
 -(2, 4-ジヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、2-
 (4-ヒドロキシフェニル)-2-(2, 5-ジヒドロキシフェニ
 15 ル) プロパン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(3-シク
 ロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-(4-ヒド
 ロキシフェニル)-2-(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-
 2-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス(2, 4-ジヒドロ
 キシ-3-メチルフェニル) プロパン、1, 1-ビス(5-クロロ
 20 -2, 4-ジヒドロキシフェニル) プロパンなど；

- (b-6) ビス(ヒドロキシアリール) C_{4-10} アルカン類、例えば、
 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス(4
 -ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス(3-シクロヘキシ
 ル-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1-ビス(5-シクロ
 25 ヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) ブタン、1, 1
 -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパン、1, 1
 -ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニ
 ル)-2-メチルプロパン、1, 1-ビス(3, 5-ジメチル-4
 -ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパン、1, 1-ビス(4

-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)ブタン、1, 1-ビス(5-
 クロロ-2, 4-ジヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-
 -ヒドロキシフェニル)ペンタン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシ
 フェニル)ペンタン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチル
 5 フェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチル
 フェニル)-4, 4-ジメチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロ
 キシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)
 オクタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、1,
 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカンなど。

10 (c) ビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類:

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,
 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロペンタン、
 1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)シク
 ロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフ
 15 エニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-
 -ブチルフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキ
 シフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェ
 ニル)-4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキ
 シフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、1, 1-ビス(3
 20 -メチル-4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘ
 キサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-ブチルシ
 クロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニ
 ル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-
 -ブチルフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-
 25 3, 5-ジメチルフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-
 ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-4-イソプロピルシク
 ロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフ
 エニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス
 (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,

1-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなど。

(d) A^3 がカルボニル基である化合物(例えば、4, 4'-ジ
5 ヒドロキシジフェニルケトン、(2, 3, 4-トリヒドロキシフェ
ニル)(4'-ヒドロキシフェニル)ケトンなどのジヒドロキシア
リールケトン類)、 A^3 が酸素原子である化合物(例えば、4, 4'-
ジヒドロキシジフェニルエーテルなど)、 A^3 がスルホン基であ
る化合物(例えば、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンな
10 ど)、エステル基、アルキレンオキシ基、オキシアルキレン基、アミ
ド基などを有するビスフェノール類など；

(e) A^3 がベンゼン環であり、 J_{1a} 及び J_{1b} がアルキレン基で
あるビスフェノール類(ビス[(ヒドロキシアリール)アルキル]ア
レーン類)、例えば、例えば、1, 4-ビス(2, 4-ジヒドロキシ
15 ベンジル)ベンゼン、1, 3-ビス[1-(2, 4-ジヒドロキシ
フェニル)イソプロピル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(3-メ
チル-4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]ベンゼン、1, 3-
ビス[1-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)イソプロピ
ル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(3-メチル-4-ヒドロキシ
20 フェニル)イソプロピル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(3, 5-
ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]ベンゼン、
1, 3-ビス[1-(2, 3, 5-トリメチル-4-ヒドロキシフ
ェニル)イソプロピル]ベンゼン、1, 4-ビス[1-(2, 3,
5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]ベン
25 ン、1, 3-ビス[1-(2-メチル-5-シクロヘキシル-4-
ヒドロキシフェニル)イソプロピル]ベンゼン、1, 4-ビス[1-
(2-メチル-5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)
イソプロピル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(3, 4-ジヒドロ
キシフェニル)イソプロピル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(3,

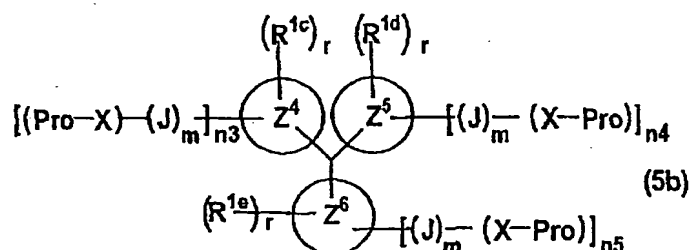
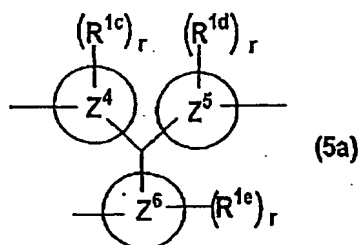
4, 5-トリヒドロキシフェニル) イソプロピル] ベンゼン、1, 3-ビス [1-(3-メチル-2, 4-ジヒドロキシフェニル) イソプロピル] ベンゼン、1, 3-ビス [1-(3-クロロ-2, 6-ジヒドロキシフェニル) イソプロピル] ベンゼン、1, 4-ビス
 5 [1-(2, 4-ジヒドロキシフェニル) イソプロピル] ベンゼン、1, 4-ビス [1-(3-メチル-2, 4-ジヒドロキシフェニル) イソプロピル] ベンゼン、1, 4-ビス [(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) メチル] ベンゼン、1, 4-ビス [(2, 3, 5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル) メチル] ベンゼン、4,
 10 4'-ビス (2, 4-ジヒドロキシベンジル) ビフェニルなど;

(f) ヒドロキシアルキル基又はホルミル基を有する化合物、例えば、ビス (4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル) メタン、ビス (4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-2, 5-ジメチルフェニル) メタン、ビス (4-ヒドロキシ-5-
 15 -ヒドロキシメチル-2, 3-ジメチルフェニル) メタン、ビス (2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-4, 5-ジメチルフェニル) メタン、ビス (3-ホルミル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル) ホルミルメタン、1, 1-ビス (4, 5-ジヒドロキシ-2-メチルフェニル)
 20 -1-(4-ホルミルフェニル) メタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジヒドロキシメチルフェニル) プロパンなどのヒドロキシメチル基及び/又はホルミル基を有するビス又はトリス (ヒドロキシアリール) アルカン類など;

(g) その他の化合物、例えば、複素環を有する化合物 [1-(フ
 25 ラン-2-イル)-1, 1-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 3-ジヒドロ-3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル)-2H-インドール-2-オン、1, 3-ジヒドロ-3, 3-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-2H-インドール-2-オン、4-(3, 4-ジヒドロ-7-ヒドロ

キシ-2, 4, 4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン-2-イル)-1, 3-ベンゼンジオール]、シリル基を有する化合物[4, 4'-(ジメチルシリレン)ビスフェノールなど]、橋架け環を有する化合物[ジシクロペンタジエニルビス(4-メチルフェノール)など]、スピロ環を有する化合物[4-[1-[4-(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルシクロヘキシル]-1-メチルエチル]フェノール、4-[1-[4-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-4-メチルシクロヘキシル]-1-メチルエチル]-2-メチルフェノール、4-[1-[4-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-4-メチルシクロヘキシル]-1-メチルエチル]-2, 6-ジメチルフェノール、(1, 1'-ビス(2, 5-ジメチルフェノール)-3, 3'-イル)-4, 4'-ビス(2, 5-ジメチルフェノール)など]など。

(h) 縮合炭化水素環基(例えば、フルオレン骨格)を有するビスフェノール類: 9, 9-ビス(ヒドロキシフェニル)フルオレン類、例えば、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(2, 6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-イソブチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシビフェニル)フルオレンなど。



(式(5a) (5b)中、 $Z^4 \sim Z^6$ は、同一又は異なって炭化水素環又は複素環を示し、 R^{1c} 、 R^{1d} 及び R^{1e} は同一又は異なってハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はケイ素含有基を示し、
 5 n_3 、 n_4 及び n_5 はそれぞれ0又は1以上の整数を示し、 $n_3 + n_4 + n_5 \geq 1$ である。 r 、 J 、 m 、 X 、 Pro は前記に同じ)

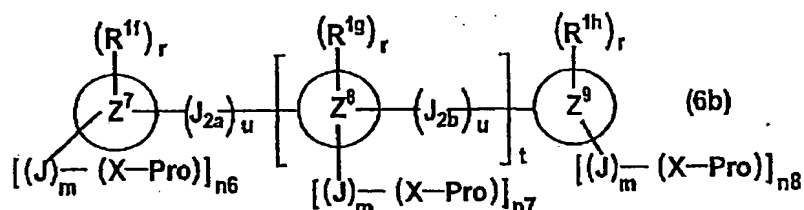
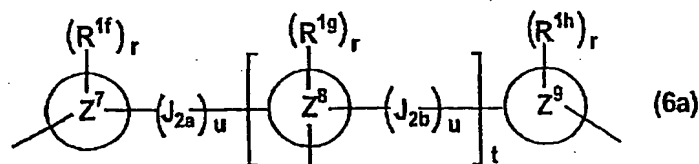
環 $Z^4 \sim Z^6$ としては、前記式(3a)の環 Z^1 と同様の炭化水素環又は複素環(特に、シクロヘキサン環などの C_{4-8} シクロアルカン環、ベンゼン環などの C_{6-10} アレーン環)が例示できる。置換基 R^{1c} 、
 10 R^{1d} 及び R^{1e} としては、前記 R^1 と同様の置換基が例示でき、各環 $Z^4 \sim Z^6$ における置換基 R^{1c} 、 R^{1d} 及び R^{1e} の係数 r は前記と同様である。

式(5b)で表される化合物において、 $n_3 + n_4 + n_5 = 1 \sim 10$
 (好ましくは $1 \sim 9$ (例えば $3 \sim 9$)、さらに好ましくは $2 \sim 6$ (例
 15 えば、 $3 \sim 6$))程度である。

式(5a)に対応する化合物としては、環にハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基などから選択された少なくとも一種の置換基が置換していてもよいトリス(4-ヒドロキシアリール)アルカン類(メタン類メタン型トリスフェノール類)、例えば、

- トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、アルキル基を有するトリスフェノール類[ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 6-トリメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4, 5-ジヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、
- 10 ビス(4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 4-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4, 5-ジヒドロキシ-2-メチルフェニル)-3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルメタン
- 15 など]、シクロアルキル基を有するトリスフェノール類[ビス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタンなど]、
- 20 ハロゲン原子を有するトリスフェノール類[ビス(5-クロロ-2, 4-ジヒドロキシフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-クロロ-2, 4-ジヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタンなど]、アルコキシ基を有するトリスフェノール類[ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-2-ヒドロキシ-6-メトキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシ-6-メトキシフェニルメタンなど]などが例示
- 25

できる。



- (式(6a) (6b)中、 $Z^7 \sim Z^9$ は、同一又は異なって炭化水素環又は複素環を示し、 J_{2a} 及び J_{2b} は同一又は異なって連結基を示し、 R^{1f} 、 R^{1g} 及び R^{1h} は同一又は異なってハロゲン原子、アルキル基、
- 5 アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はケイ素含有基を示し、 t は1～5の整数を示し、 $n6$ 、 $n7$ 及び $n8$ はそれぞれ0又は1以上の整数であり、 $n6 + n7 \times t + n8 \geq 1$ である。 r 、 u 、 J 、 m 、 X 、 Pro は前記に同じ)
- 10 環 $Z^7 \sim Z^9$ としては、前記式(3a)の環 Z^1 と同様の炭化水素環又は複素環（特に、シクロヘキサン環などの C_{4-8} シクロアルカン環、ベンゼン環などの C_{6-10} アレーン環）が例示できる。連結基 J_{2a} 及び J_{2b} は、前記式(4a)の連結基 A^3 や、連結基 J_1 や連結基 J_{1a} 及び J_{1b} と同様の連結基が例示でき、例えば、直鎖又は分岐鎖状ア
- 15 ルキレン基（ C_{1-6} アルキレン基など）、アルケニレン基（ C_{2-4} アルケニレン基など）、シクロヘキシレン基（ C_{4-8} シクロアルキレン基など）、アリーレン基（フェニレン、ナフチレン基などの C_{6-10} アリーレン基、フルオレン-9，9-ジイル基などの縮合炭化水素環基）、カルボニル基、スルホニル基などであってもよい。連結基 J_{2a} 及び J_{2b} は、前記 R^1 と同様の置換基、例えば、ハロゲン原子、
- 20 アルキル基（ C_{1-6} アルキル基など）、シクロアルキル基（ C_{5-8} シ

クロアルキル基など)、アリール基(フェニル基など)を有していてもよい。また、これらの置換基(アルキル基、シクロアルキル基、アリール基)は、さらに連結基 J_{1a} 及び J_{1b} と同様に置換基を有していてもよい。例えば、置換基を有するアルキル基(炭化水素環

5 にヒドロキシル基、アルキル基、ハロゲン原子などから選択された少なくとも一種の置換基を有していてもよいアリールアルキル基又はシクロアルキルアルキル基、例えば、フェニル C_{1-6} アルキル基、ヒドロキシフェニル C_{1-6} アルキル基、アルキルフェニル C_{1-6} アルキル基、アルキルヒドロキシフェニル C_{1-6} アルキル基、ハロフェ

10 ニル C_{1-6} アルキル基など)、置換基を有するシクロアルキル基(ヒドロキシル基、アルキル基、ハロゲン原子などから選択された少なくとも一種の置換基を有していてもよいシクロアルキル基、例えば、例えば、ヒドロキシシクロアルキル基、アルキルシクロヘキシル基、アルキルヒドロキシシクロヘキシル基など)、置換基を有す

15 るアリール基(ヒドロキシル基、アルキル基、ハロゲン原子などから選択された少なくとも一種の置換基を有していてもよいアリール基、例えば、ヒドロキシフェニル基、アルキルフェニル基、アルキルフェノール基など)などであってもよく、アルキルフェニル基は、トリル基、キシリル基、*t*-ブチルフェニル基などであってもよく、

20 アルキルフェノール基は、メチルヒドロキシフェニル基、ジメチルヒドロキシフェニル基、*t*-ブチルヒドロキシフェニル基などであってもよい。

連結基 J_{2a} 及び J_{2b} は、通常、直鎖又は分岐鎖状アルキレン基(C_{1-6} アルキレン基など);置換基を有していてもよいシクロアル

25 キル基(ヒドロキシシクロアルキル基など)や置換基を有していてもよいアリール基(アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基、ハロフェニル基など)で置換された直鎖又は分岐鎖状アルキレン基(C_{1-6} アルキレン基など)である。

t は1~5(好ましくは1~4、特に1~3)程度である。 u 及

び m は0又は1であり、通常、 $u=1$ である。置換基 R^{1f} 、 R^{1g} 及び R^{1h} としては、前記 R^1 と同様の置換基が例示できる。 r は、各環 $Z^7 \sim Z^9$ について、それぞれ、前記式(3a)と同様である。

式(6b)で表される化合物において、 $n_6 + n_7 \times t + n_8 = 3 \sim 10$ (例えば3～8)、好ましくは3～7 (例えば、3～6)程度である。

式(6a)に対応する化合物としては、例えば、次のような化合物が例示できる。

(i)直鎖状トリスフェノール類：

- 10 連結基 J_{2a} 及び J_{2b} を介してフェノール単位が結合し、かつ環にハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基などから選択された少なくとも一種の置換基が置換していてもよいトリスフェノール類 (例えば、ビス(ヒドロキシベンジル)ーヒドロキシベンゼン類)、例えば、1, 5ービス(4ーヒドロキシベンジル)ー2, 4ージヒドロキシベンゼン、アルキル基を有するトリスフェノール類 [2, 4ービス(4ーヒドロキシベンジル)ー6ーメチルフェノール、2, 4ービス(4ーヒドロキシー3ーメチルベンジル)ー6ーメチルフェノール、2, 4ービス(4ーヒドロキシー2ーメチルベンジル)ー6ーメチルフェノール、2, 4ービス(4ーヒドロキシー3, 5ージメチルベンジル)ー6ーメチルフェノール、2, 4ービス(2, 4ージヒドロキシベンジル)ー6ーメチルフェノール、2, 6ービス(4ーヒドロキシベンジル)ー4ーメチルフェノール、2, 6ービス(4ーヒドロキシー2ーメチルベンジル)ー4ーメチルフェノール、2, 6ービス(4ーヒドロキシー2, 5ージメチルベンジル)ー4ーメチルフェノール、2, 6ービス(4ーヒドロキシー3, 5ージメチルベンジル)ー6ーメチルフェノール、2, 4ービス(4ーヒドロキシベンジル)ー6ーエチルフェノール、2, 4ービス(4ーヒドロキシー3, 5ージメチルベンジル)ー6ーエチルフェノール、2, 6ービス(4ーヒドロキシベンジル)ー

4-tert-ブチルフェノール、2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル)-4-tert-ブチルフェノール、2, 6-ビス(2, 4-ジヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、2, 6-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、2, 6-ビス(2, 4-ジヒドロキシベンジル)-4-tert-ブチルフェノール、2, 6-ビス(4-ヒドロキシベンジル)-3, 4-ジメチルフェノール、2, 4-ビス(2, 4-ジヒドロキシベンジル)-6-イソプロピルフェノール、2, 6-ビス(2, 4-ジヒドロキシベンジル)-4-アミルフェノール、1, 5-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルベンジル)-2, 4-ジヒドロキシ-3-メチルベンゼンなど]、シクロアルキル基を有するトリスフェノール類[2, 4-ビス(4-ヒドロキシベンジル)-6-シクロヘキシルフェノール、2, 4-ビス(2, 4-ジヒドロキシベンジル)-6-シクロヘキシルフェノール、2, 6-ビス(4-ヒドロキシベンジル)-4-シクロヘキシルフェノール、2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)-4-シクロヘキシルフェノール、2, 6-ビス(2, 4-ジヒドロキシベンジル)-4-シクロヘキシルフェノールなど]、アリル基含有トリスフェノール類[2, 4-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシベンジル)-6-メチルフェノールなど]、ハロゲン含有トリスフェノール類[2, 6-ビス(5-クロロ-2, 4-ジヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノールなど] など；

(ii)直鎖状テトラキスフェノール類：

連結基 J_2 、及び J_2 を介してフェノール単位が結合し、かつ環にハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基などから選択された少なくとも一種の置換基が置換していてもよいテトラキスフェノール類(例えば、ビス[ヒドロキシ(ヒドロキシベンジル)-フェニル]アルカン類)、例えば、ビス[4-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシベンジル)-5-メチルフェニル]メタ

ン、ビス [4-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル)-5-メチルフェニル] メタン、ビス [4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルベンジル)-5-メチルフェニル] メタン、ビス [4-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)-5-メチルフェニル] メタン、ビス [4-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルベンジル)-5-メチルフェニル] メタン、ビス [4-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)-5-メチルフェニル] メタン、ビス [4-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシ-2, 3, 6-トリメチルベンジル)-5-メチルフェニル] メタン、ビス [4-ヒドロキシ-3-(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルベンジル)-5-メチルフェニル] メタン、ビス [4-ヒドロキシ-3-(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシベンジル)-5-メチルフェニル] メタン、ビス [4-ヒドロキシ-3-(5-ヒューブチル-2-ヒドロキシベンジル)-5-メチルフェニル] メタン、ビス [4-ヒドロキシ-3-(2, 4-ジヒドロキシベンジル)-5-メチルフェニル] メタン、ビス [2-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシベンジル)-5-メチルフェニル] メタン、ビス [2-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシ-2-メチルベンジル)-5-メチルフェニル] メタン、ビス [2-ヒドロキシ-3-(2, 4-ジヒドロキシベンジル)-5-メチルフェニル] メタン、ビス [4-ヒドロキシ-5-(4-ヒドロキシベンジル)-2, 3-ジメチルフェニル] メタン、ビス [4-ヒドロキシ-5-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-2, 3-ジメチルフェニル] メタン、ビス [4-ヒドロキシ-5-(4-ヒドロキシ-2-メチルベンジル)-2, 3-ジメチルフェニル] メタン、ビス [4-ヒドロキシ-5-(2, 4-ジヒドロキシベンジル)-2, 3-ジメチルフェニル] メタン、ビス [4-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシベンジル)-2, 5-ジメチルフェニル] メタン、ビ

ス [4-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル)
 -2, 5-ジメチルフェニル] メタン、ビス [4-ヒドロキシ-3
 -(4-ヒドロキシ-2-メチルベンジル) -2, 5-ジメチルフ
 エニル] メタン、ビス [4-ヒドロキシ-3-(2, 4-ジヒドロ
 5 キシベンジル) -2, 5-ジメチルフェニル] メタン、2, 2-ピ
 ス [4-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシベンジル) -5-メチ
 ルフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4-ヒドロキシ-3-(4
 -ヒドロキシ-2-メチルベンジル) -5-メチルフェニル] プロ
 パン、2, 2-ビス [4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5
 10 -メチルベンジル) -5-メチルフェニル] プロパン、2, 2-ピ
 ス [4-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルベ
 ンジル) -5-メチルフェニル] プロパン；1, 1-ビス [4-ヒ
 ドロキシ-3-(4-ヒドロキシベンジル) -5-メチルフェニル]
 シクロヘキサン、1, 1-ビス [4-ヒドロキシ-3-(2-ヒド
 15 ロキシ-5-メチルベンジル) -5-メチルフェニル] シクロヘキ
 サン；ビス [4-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシベンジル) -
 5-メチルフェニル] スルホン；2, 2-ビス [3-シクロヘキシ
 ル-4-ヒドロキシ-5-(4-ヒドロキシベンジル) フェニル]
 プロパン、2, 2-ビス [3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-
 20 5-(4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル) フェニル] プロパン、
 2, 2-ビス [3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-5-(2-
 ヒドロキシ-5-メチルベンジル) フェニル] プロパンなど；

(iii)直鎖状五核体化合物：

連結基 J_2 、及び J_2 を介してフェノール単位が結合し、かつ環
 25 にハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基な
 どから選択された少なくとも一種の置換基が置換していてもよいベ
 ンタフェノール類、例えば、2, 6-ビス [4-ヒドロキシ-3-
 (4-ヒドロキシベンジル) -2, 5-ジメチルベンジル] -4-
 メチルフェノール、2, 6-ビス [4-ヒドロキシ-3-(4-ヒ

ドロキシ-3-メチルベンジル)-2, 5-ジメチルベンジル]-
 4-メチルフェノール、2, 6-ビス[4-ヒドロキシ-3-(2-
 ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-2, 5-ジメチルベンジル]
 -4-メチルフェノール、2, 6-ビス[4-ヒドロキシ-3-(2,
 5 4-ジヒドロキシベンジル)-2, 5-ジメチルベンジル]-4-
 メチルフェノール、2, 6-ビス[4-ヒドロキシ-3-(4-ヒ
 ドロキシベンジル)-5-メチルベンジル]-4-メチルフェノー
 ル、2, 6-ビス[4-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシ-3-
 メチルベンジル)-5-メチルベンジル]-4-メチルフェノール、
 10 2, 6-ビス[4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチ
 ルベンジル)-5-メチルベンジル]-4-メチルフェノール、2,
 6-ビス[4-ヒドロキシ-3-(2, 4-ジヒドロキシベンジル)
 -5-メチルベンジル]-4-メチルフェノール、2, 6-ビス[2-
 ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシベンジル)-5-メチルベン
 15 ジル]-4-メチルフェノール、2, 6-ビス[2-ヒドロキシ-
 3-(4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル)-5-メチルベンジ
 ル]-4-メチルフェノール、2, 6-ビス[2-ヒドロキシ-3-
 -(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-5-メチルベンジル]
 -4-メチルフェノール、2, 6-ビス[2-ヒドロキシ-3-(2,
 20 4-ジヒドロキシベンジル)-5-メチルベンジル]-4-メチル
 フェノールなどのビス[ヒドロキシ-(ヒドロキシベンジル)-ベ
 ンジル]-フェノール類など；

(iv)直鎖状多核体化合物：

連結基 J_{2a} 及び J_{2b} を介してフェノール単位が結合し、かつ環
 25 にハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基な
 どから選択された少なくとも一種の置換基が置換していてもよいボ
 リフェノール類、例えば、ビス{3-[4-ヒドロキシ-3-(4-
 ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-5-メチルベンジル]-4-
 ヒドロキシ-5-メチルフェニル}メタン、2, 6-ビス{3-

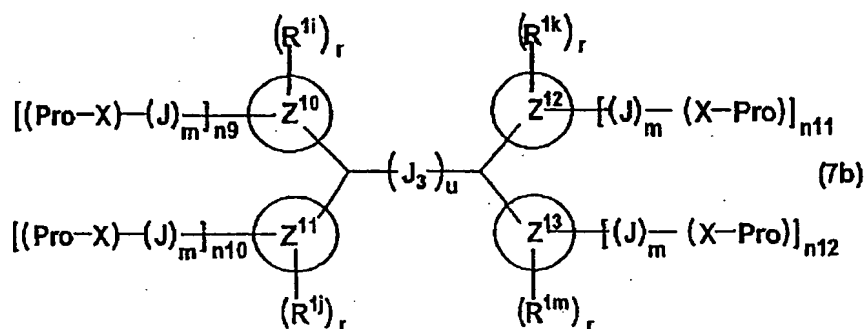
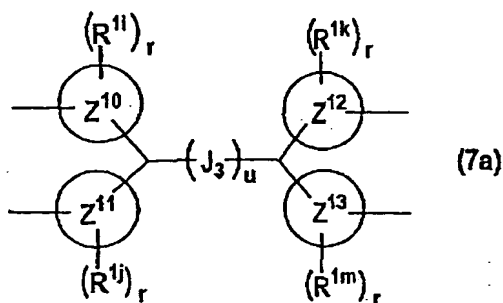
[2-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-5-メチルベンジル]-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル]-4-メチルフェノールなどのビス{[ヒドロキシ-(ヒドロキシベンジル)-ベンジル]-ヒドロキシフェニル}アルカン類など；

5 (v)枝分かれ六核体化合物：

ビス[4-ヒドロキシ-3-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メチルフェニル]メタン、ビス[4-ヒドロキシ-3-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチルフェニル]メタン、ビス[4-ヒドロキシ-3-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)メチルフェニル]メタン、ビス[4-ヒドロキシ-3-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メチルフェニル]メタンなどのビス[ヒドロキシ-ビス(ヒドロキシアリーール)アリーール]アルカン類など；

(vi)トリメチロールフェノールからの四核体化合物：

15 トリス(ヒドロキシベンジル)フェノール類、例えば、2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシベンジル)フェノール、2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル)フェノール、2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシ-2-メチルベンジル)フェノール、2, 4, 6-トリス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)フェノール、2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)フェノール、2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルベンジル)フェノール、2, 4, 6-トリス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)フェノール、2, 4, 6-トリス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル)フェノールなど。



(式(7a) (7b)中、 $Z^{10} \sim Z^{13}$ は、同一又は異なって、炭化水素環又は複素環を示し、 J_3 は連結基を示し、 R^{1i} 、 R^{1j} 、 R^{1k} 及び R^{1m} は同一又は異なってハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はケイ素含有基を示し、 n_9 、 n_{10} 、 n_{11} 及び n_{12} はそれぞれ0又は1以上の整数を示し、 $n_9 + n_{10} + n_{11} + n_{12} \geq 1$ である。 u 、 r 、 J 、 m 、 X 、 Pro は前記に同じ)

環 $Z^{10} \sim Z^{13}$ としては、前記式(3a)の環 Z^1 と同様の炭化水素環又は複素環（特に、シクロヘキサン環などの C_{4-8} シクロアルカン環、ベンゼン環などの C_{6-10} アレーン環）が例示できる。置換基 R^{1i} 、 R^{1j} 、 R^{1k} 及び R^{1m} としては、前記 R^1 と同様の置換基が例示できる。 r は、前記式(3a)と同様である。連結基 J_3 は、前記式(4a)の連結基 A^3 や連結基 J_1 、連結基 J_{1a} 及び J_{1b} と同様の連結基が例示でき、例えば、直鎖又は分岐鎖状アルキレン基（ C_{1-6} アルキレン基など）、アルケニレン基（ C_{2-4} アルケニレン基など）、シクロアルキレン基（シクロヘキシレン基などの C_{4-8} シクロアルキレン基など）、アリーレン基（フェニレン、ナフチレン基などの C

$6-10$ アリーレン基など) などであってもよい。mは0又は1である。

式(7b)で表される化合物において、 $n_9 + n_{10} + n_{11} + n_{12} = 4 \sim 12$ (例えば4~10)、好ましくは4~8 (例えば、4~6) 程度である。

式(7a)に対応する化合物としては、例えば、次のような化合物が例示できる。

(a)放射状テトラキスフェノール類：

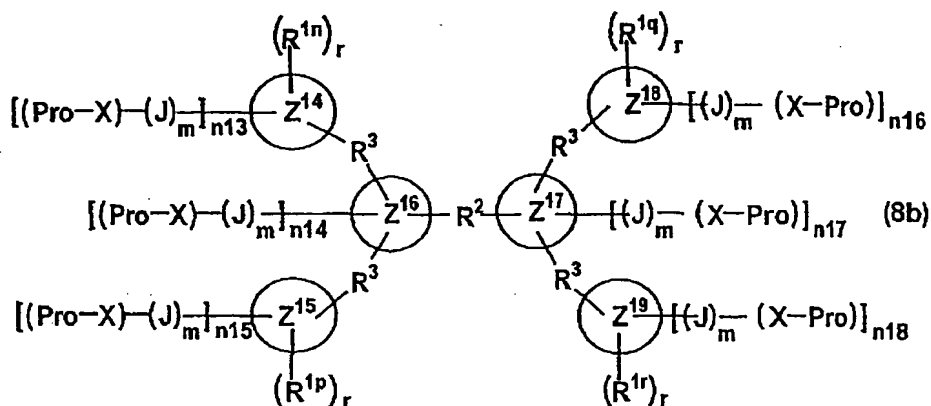
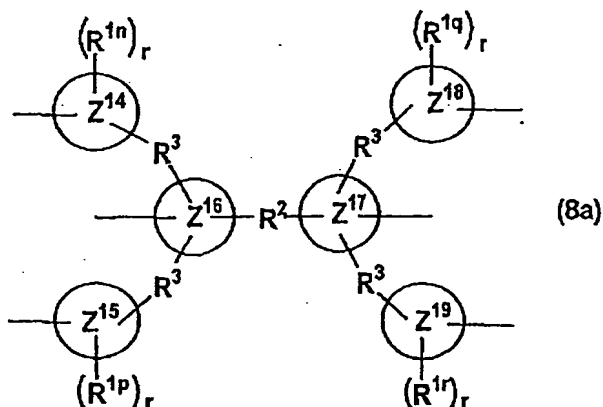
テトラキス(ヒドロキシフェニル)アルカン類、例えば、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などから選択された少なくとも一種の置換基を有する放射状テトラキスフェノール類 [1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)エタン、1, 1, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)ペンタンなど；

ビス[ビス(ヒドロキシフェニル)メチル]ベンゼン類、例えば、1, 4-ビス[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチル]ベンゼン、1, 4-ビス[1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メチル]ベンゼン、1, 4-ビス[1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]ベンゼン、1, 4-ビス[1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)メチル]ベンゼン、1, 4-ビス[1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メチル]ベンゼン、1, 4-ビス[1, 1-ビス(4, 5-ジヒドロキシ-2-ジメチルフェニル)メチル]

ベンゼン、1, 4-ビス〔1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル〕ベンゼンなど〕など

(b)異種フェノールで構成された放射状フェノール類：

- 4-〔1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチル〕-4'
- 5 -〔1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)メチル〕ベンゼン、4-〔1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メチル〕-4'-〔1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)メチル〕ベンゼン、4-〔1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチル〕-4'-〔1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メチル〕ベン
- 10 ゼン、4-〔1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メチル〕-4'-〔1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メチル〕ベンゼン、4-〔1, 1-ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メチル〕-4'-〔1, 1-ビス(4-ヒ
- 15 ドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メチル〕ベンゼン、4-〔1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メチル〕-4'-〔1, 1-ビス(4, 5-ジヒドロキシ-2-メチルフェニル)メチル〕ベンゼン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-2, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキ
- 20 シフェニル)エタンなど。



(式(8a) (8b)中、環 $Z^{14} \sim Z^{19}$ は、同一又は異なって、炭化水素環又は複素環を示し、 R^2 及び R^3 は同一又は異なって連結基を示し、 R^{1n} 、 R^{1p} 、 R^{1q} 及び R^{1r} は同一又は異なってハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はケイ素含有基を示し、 n_{13} 、 n_{14} 、 n_{15} 、 n_{16} 、 n_{17} 及び n_{18} はそれぞれ 0 又は 1 以上の整数を示し、 $n_{13} + n_{14} + n_{15} + n_{16} + n_{17} + n_{18} \geq 1$ である。 r 、 J 、 m 、 X 、 Pro は前記に同じ)

環 $Z^{14} \sim Z^{19}$ としては、前記式(3a)の環 Z^1 と同様の炭化水素環又は複素環（特に、シクロヘキサン環などの C_{4-8} シクロアルカン環、ベンゼン環などの C_{6-10} アレーン環）が例示できる。置換基 R^{1n} 、 R^{1p} 、 R^{1q} 及び R^{1r} としては、前記 R^1 と同様の置換基が例示できる。 r は各環 $Z^{14} \sim Z^{19}$ について、それぞれ、前記式(3a)

と同様である。連結基 R^2 及び R^3 は、前記式(4a)の連結基 A^3 や連結基 J_1 と同様の連結基が例示でき、例えば、直鎖又は分岐鎖状アルキレン基 (C_{1-6} アルキレン基など)、アルケニレン基 (C_{2-4} アルケニレン基など) などであってもよい。

- 5 式(8b)で表される化合物において、 $n_{13} + n_{14} + n_{15} + n_{16} + n_{17} + n_{18} = 4 \sim 10$ (例えば $4 \sim 8$)、好ましくは $4 \sim 7$ (例えば、 $4 \sim 6$) 程度である。なお、 n_{14} 及び n_{17} は、それぞれ0であってもよい。

- 式(8a)に対応する化合物としては、放射状六核体化合物(ビス[ヒ
10 ドロキシ-ビス(ヒドロキシベンジル)フェニル]アルカン類)、例えば、2, 2-ビス[4-ヒドロキシ-3, 5-ビス(4-ヒドロキシベンジル)フェニル]プロパン、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子などから選択された少なくとも一種の置換基を有する放射状ヘキサフェノール類[2, 2-ビス[4-ヒドロキシ-
15 3, 5-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-ヒドロキシ-3, 5-ビス(4-ヒドロキシ-2-メチルベンジル)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-ヒドロキシ-3, 5-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-ヒドロキシ-
20 3, 5-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-ヒドロキシ-3, 5-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルベンジル)フェニル]プロパンなど]などが例示できる。

- なお、前記式(4a)~(8a) (4b)~(8b)で表され、かつ複数の環 Z を
25 有する疎水性ユニットにおいて、置換基 R^1 の置換数 r は、各環 Z^2 ~ Z^{19} によって異なってもよい。また、前記式(8a)では、便宜上、複数の連結基を同じ記号 R^3 で示しているが、これらの連結基はそれぞれ異なってもよい。

なお、レジスト用途に用いる場合、光活性化合物が、疎水性ユニ

ットとして、感光性樹脂の構成ユニットと同一又は類似のユニットを含むと、感光性樹脂との相溶性を向上することもできる。

- このような化合物を用いると、特にレジスト用途において、レジストのベース樹脂との親和性や現像剤に対する溶解性を制御しやすい。なお、これらの化合物において、親水性基X（ヒドロキシル基、カルボキシル基など）、及び親水性基Xは、予め保護基Proにより、保護されていてもよく、親水性基を導入した後、保護基Proで保護してもよい。保護基Proは、光照射により、感光剤と関連して脱離可能である。

- 10 光活性化合物の重量平均分子量Mwは、ポリマーでは、通常、5,000以上、オリゴマーでは、通常、100～2,500、好ましくは200～2,000、さらに好ましくは300～1,000（100～）程度である。光活性化合物がモノマー乃至オリゴマーの場合、特にレジスト用途において、レジストの溶剤に対する溶解性や
- 15 樹脂との親和性を向上でき、溶解速度の差を大きくできる。

- 前記光活性化合物は慣用の方法で製造できる。例えば、前記式(1)の疎水性ユニットAや式(3a)に対応する化合物のヒドロキシル基は、保護剤（例えば、ジアルキルジカーボネート（ジ-*t*-ブチルジカーボネートなど）、2-*t*-ブトキシカルボニルオキシイミノ-2-フェニルアセトニトリル（Boc-ON）など）との反応、オレフィン類（イソブチレンなど）やアルキルビニルエーテル類（エチルビニルエーテルなど）との付加反応、カルボン酸（イソ酪酸など）とのエステル化反応などを利用して容易に保護できる。前記式(1)の疎水性ユニットAや式(3a)に対応する化合物のカルボキシル基は、
- 20 必要によりチオニルクロライドによりアシルハライド基を生成させ、保護基に対応するアルコール（*t*-ブタノールなど）とエステル化する方法などで容易に保護できる。さらに、保護基で保護されたカルボキシル基は、前記式(1)の疎水性ユニットAや式(3a)に対応するハロゲン含有化合物（特に、臭素又はヨウ素原子を有する芳香族化
- 25

合物)とカルボン酸エステル(特に、アクリル酸 C_{1-4} アルキルエステル)とのカップリング反応(ヘック反応など)などにより容易に導入できる。なお、カップリング反応において、不飽和化合物を用いた後、前記式(1)の疎水性ユニットAや式(3a)に対応するハロゲン含有化合物に導入された不飽和結合は、水素添加してもよい。

5 なお、連結基AやJを介して複数の環Zが結合した光活性化合物は、(a)連結基AやJを介して複数の環Zが結合し、かつ親水性基を有する疎水性化合物を用いて、上記と同様の反応により親水性基を保護することにより調製してもよく、(b)親水性基の保護基が導入された第1の環Zを有する疎水性成分と、第2の環Zを有する疎水性成分とを反応させることにより調製してもよい。さらに、これらの光活性化合物が、さらに親水性基や反応性原子(臭素原子やヨウ素原子などのハロゲン原子など)を有する場合には、さらに前記反応を利用して親水性基を保護したり保護基を導入してもよい。

10 なお、第1の環Zを有する疎水性成分と、第2の環Zを有する疎水性成分との反応には、前記連結基AやJを形成可能な種々の方法、例えば、付加反応、エステル化反応、縮合反応、アミド形成反応、カップリング反応などが利用できる。

20 このような光活性化合物の用途は特に制限されないが、特にレジスト用途に好適である。すなわち、前記光活性化合物は、疎水性である(又はアルカリとの相互作用により疎水化可能である)ものの、感光剤(光酸発生剤など)と組み合わせて用いることにより、保護基が光照射に起因して(特に、光照射により感光剤と関連して)脱離(脱保護)し、親水性基を生成し、親水化可能である。従って、

25 レジスト(特にポジ型レジスト)などに適用すると、露光部では、親水性ドメインを形成し、レジスト膜の溶解が促進され、未露光部では、保護基の作用によりベース樹脂との親和性を高めて溶解を抑制でき、露光部と未露光部とで溶解速度の差を大きくすることができる。特に、前記保護基として、疎水性基を用いることにより、未

露光部での溶解性を大幅に抑制できるとともに、現像に伴うレジストの膨潤を抑制することもでき、解像度を改善することも可能である。前記保護基の脱離は、感光剤と関連して、特に、酸の触媒作用により生じる場合が多い。このような酸としては、光照射に伴って

5 発生する酸（特に感光性樹脂組成物を構成する光酸発生剤から生成する酸）を利用するのが有利である。

光活性化合物と組み合わせる感光剤としては、ポジ型レジストに用いられる慣用の感光剤又は光増感剤、例えば、ジアゾニウム塩（ジアゾニウム塩、テトラゾニウム塩、ポリアゾニウム塩など）、キノ

10 ジアジド類（ジアゾベンゾキノ誘導体、ジアゾナフトキノ誘導体など）、光酸発生剤、溶解抑制剤などが選択できる。

前記光酸発生剤としては、次のような化合物が例示できる。なお、参考までに、括弧内にはミドリ化学（株）製の商品名を記載する。

スルホニウム塩誘導体〔スルホン酸エステル、例えば、1, 2, 3

15 ートリ（メチルスルホニルオキシ）ベンゼンなどのアリールアルカン

スルホネート（特に C_{6-10} アリール C_{1-2} アルカンスルホネート）；2, 6-ジニトロベンジルトルエン

スルホネート、ベンゾイントシレートなどのアリールベンゼンホスホネート（特にベンゾイル

20 基を有していてもよい C_{6-10} アリールトルエンホスホネート）；2-

ベンゾイル-2-ヒドロキシー-2-フェニルエチルトルエン

スルホネートなどのアラルキルベンゼン

スルホネート類（特にベンゾイル

25 基を有していてもよい C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキルトル

エン

スルホネート）；ジフェニルジスルホンなどのジスルホン類；ルイス

酸塩（トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート（T

30 PS-102）、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチ

モン（TPS-103）、4-（フェニルチオ）フェニルジフェニル

スルホニウム ヘキサフルオロアンチモン（DTS-103）、4-

メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチ

35 モン（MDS-103）、トリフェニルスルホニウム メタンスルホ

- ニル、トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホニル
 (TPS-105)、トリフェニルスルホニウム ノナフルオロプタ
 ンスルホニル (TPS-109) などのトリアリールスルホニウム
 塩 (特にトリフェニルスルホニウム塩) など) など]、ホスホニウム
 5 塩誘導体、ジアリールハロニウム塩誘導体 [ジアリールヨードニウ
 ム塩 (ジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、4,
 4'-ジ (t-ブチルフェニル) ヨードニウム ヘキサフルオロホ
 スフェート (BBI-102)、4, 4'-ジ (t-ブチルフェニル)
 ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート (BBI-103)、
 10 4, 4'-ジ (t-ブチルフェニル) ヨードニウム テトラフルオ
 ロボレート (BBI-101)、4, 4'-ジ (t-ブチルフェニル)
 ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート (BBI-105)、
 4, 4'-ジ (t-ブチルフェニル) ヨードニウム カンファスル
 ホネート (BBI-106)、ジフェニルヨードニウム トリフルオ
 15 ロメタンスルホネート (DPI-105)、4-メトキシフェニル
 フェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート (DPI
 -105) など) などのルイス酸塩など]、ジアゾニウム塩誘導体 (p
 -ニトロフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェートなどの
 ルイス酸塩など)、ジアゾメタン誘導体、トリアジン誘導体 [1-メ
 20 トキシ-4- (3, 5-ジ (トリクロロメチル) トリアジニル) ベ
 ンゼン (TAZ-104)、1-メトキシ-4- (3, 5-ジ (トリ
 クロロメチル) トリアジニル) ナフタレン (TAZ-106) など
 のハロアルキルトリアジニルアリール、1-メトキシ-4- [2-
 (3, 5-ジトリクロロメチルトリアジニル) エテニル] ベンゼン
 25 (TAZ-110)、1, 2-ジメトキシ-4- [2- (3, 5-ジ
 トリクロロメチルトリアジニル) エテニル] ベンゼン (TAZ-1
 13)、1-メトキシ-2- [2- (3, 5-ジトリクロロメチルト
 リアジニル) エテニル] ベンゼン (TAZ-118) などのハロア
 ルキルトリアジニルアルケニルアリールなど]、イミジルスルホネー

ト誘導体〔スクシンイミジル カンファスルホネート (SI-106)、スクシンイミジル フェニルスルホネート (SI-100)、スクシンイミジル トルイルスルホネート (SI-101)、スクシンイミジル トリフルオロメチルスルホネート (SI-105)、フ
5 タルイミジル トリフルオロスルホネート (PI-105)、ナフタルイミジル カンファスルホネート (NAI-106)、ナフタルイミジル メタンスルホネート (NAI-100)、ナフタルイミジル トリフルオロメタンスルホネート (NAI-105)、ナフタルイミ
10 ジル トルイルスルホネート (NAI-101)、ノルボルネンイミ
ジルのトリフルオロメタンスルホネート (NDI-105) など〕
などが例示できる。また、スルホン誘導体〔例えば、商品名「DAM-101」「DAM-102」「DAM-105」「DAM-201」などの $-\text{SO}_2-\text{C}(=\text{N})-$ 単位を有する化合物；「DSM-301」などの $-\text{CH}_2-\text{SO}_2-$ 単位を有する化合物；「PAI-101」などの $=\text{N}-\text{O}-\text{SO}_2-$ 単位を有する化合物など〕も含
15 まれる。特に、ルイス酸塩（ホスホニウム塩などのルイス酸塩）が好ましい。

特に、前記光酸発生剤と、この酸発生剤から光照射により発生した酸により、脱保護され、親水性基を生成する前記光活性化化合物と、
20 ベース樹脂（特に、前記酸により保護基が脱離してアルカリ可溶性となるベース樹脂）を組み合わせた感光性樹脂組成物は、化学増幅系レジストとして有用である。

〔感光性樹脂組成物〕

本発明では、前記光活性化化合物と前記感光剤とベース樹脂（オリ
25 ゴマー又はポリマー）とで感光性樹脂組成物（又はレジスト組成物）を構成できる。感光性樹脂組成物は、有機溶媒（アルコール類など）により現像可能であってもよいが、通常、水又はアルカリ現像可能であるのが好ましい。

（ベース樹脂）

- ベース樹脂としては、例えば、ヒドロキシル基含有ポリマー [ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、ヒドロキシル基含有セルロース誘導体 (ヒドロキシエチルセルロースなど)、ポリビニルフェノール系樹脂、ノボラック樹脂 (フェノールノボラック樹脂) など]、カルボキシル基含有ポリマー [重合性不飽和カルボン酸 ((メタ) アクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸など) を含む単独又は共重合体、カルボキシル基含有セルロース誘導体 (カルボキシメチルセルロース又はその塩など) など]、エステル基含有ポリマー [カルボン酸ビニルエステル (酢酸ビニルなど)、(メタ) アクリル酸エステル (メタクリル酸メチルなど) などの単量体の単独または共重合体 (ポリ酢酸ビニル、エチレンー酢酸ビニル共重合体、(メタ) アクリル系樹脂など)、ポリエステル、セルロースエステル類など]、エーテル基を有するポリマー [ポリアルキレンオキシド、ポリオキシアルキレングリコール、
- 15 ポリビニルエーテル系樹脂、ケイ素樹脂、セルロースエーテル類など]、カーボネート基含有ポリマー、アミド基又は置換アミド基を有するポリマー [ポリビニルピロリドン、ポリウレタン系重合体、ポリ尿素、ナイロン又はポリアミド系重合体 (ラクタム成分、ジカルボン酸成分やジアミン成分を用いたポリアミドなど) ; ポリ (メタ)
- 20 アクリルアミド系重合体 ; ポリアミノ酸 ; ピュレット結合を有するポリマー ; アロハネート結合を有するポリマー ; ゼラチンなどの蛋白類など]、ニトリル基を有するポリマー (アクリロニトリル系重合体など)、グリシジル基を有するポリマー (エポキシ樹脂、グリシジル (メタ) アクリレートの単独又は共重合体など)、ハロゲン含有ポリマー (ポリ塩化ビニル、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン系ポリマー、塩素化ポリプロピレンなど)、非芳香族性環基を有するポリマー (例えば、(メタ) アクリル酸シクロヘキシルなどの C_5-8 シクロアルキル基を有するポリマー ; (メタ) アクリル酸ノルボルニル、(メタ) アクリル酸アダマンチルなどの架橋環式 C_7

-20 炭化水素環基を有するポリマーなど)、重合性オリゴマー又はポリマー((メタ)アクリロイル基、アリル基、ビニル基、シンナモイル基などの重合性基を有するオリゴマー又はポリマーなど)などが例示できる。これらのベース樹脂は単独で又は2種以上組合わせて
5 使用してもよい。ベース樹脂としては、ネガ型感光性樹脂組成物を構成するベース樹脂でもよいが、ポジ型感光性樹脂組成物(ポジ型レジスト)を構成するためのベース樹脂が好ましい。

ポジ型レジストを構成する代表的なベース樹脂には、ノボラック樹脂(フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂など)、
10 親水性基(ヒドロキシル基及び/又はカルボキシル基など)が脱離可能な保護基で保護された樹脂などが含まれる。ベース樹脂は単独で又は2種以上組合わせて使用してもよい。

ノボラック樹脂としては、通常、アルカリ可溶性ノボラック樹脂が使用され、半導体製造用レジストとして利用する場合、レジスト
15 分野で使用されている慣用のノボラック樹脂が使用できる。ノボラック樹脂は、分子内に少なくとも1つのフェノール性ヒドロキシル基を有するフェノール類とアルデヒド類とを、酸触媒の存在下、縮合することにより得ることができる。フェノール類としては、例えば、フェノール、o-, m-又はp-クレゾール、2-, 5-, 3-,
20 5-または3-, 4-キシレノール、2-, 3-, 5-トリメチルフェノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、2-t-ブチル-5-メチルフェノールのC₁₋₄アルキルフェノール類、ジヒドロキシベンゼン、ナフトール類などが挙げられる。アルデヒド類には、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキ
25 サールなどの脂肪族アルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒドなどの芳香族アルデヒドが含まれる。

フェノール類は単独で又は二種以上組み合わせて使用でき、アルデヒド類も単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。酸触媒としては、無機酸(塩酸、硫酸、リン酸など)、有機酸(シュウ酸、酢

酸、p-トルエンスルホン酸など)、有機酸塩(酢酸亜鉛などの二価金属塩など)などが挙げられる。縮合反応は常法、例えば、温度60~120℃程度で2~30時間程度行なうことができる。反応はバルクで行ってもよく、適当な溶媒中に行ってもよい。

- 6 ベース樹脂は、酸の作用により親水性基を生成可能な樹脂で構成するのが好ましい。このようなベース樹脂は、親水性基(特に、ヒドロキシル基及びカルボキシル基から選択された親水性基)であって、酸の作用により脱離可能な保護基で保護可能な親水性基を有する単量体の単独又は共重合体で構成できる。前記親水性基(ヒドロ
- 10 キシル基及び/又はカルボキシル基など)が脱離可能な保護基で保護された樹脂(又は保護基で保護可能な樹脂)としては、例えば、フェノール性ヒドロキシル基が脱離可能な保護基で保護されたポリビニルフェノール系樹脂(ビニルフェノールの単独重合体、又は共重合性単量体との共重合体など)、ヒドロキシル基及び/又はカルボ
- 15 キシル基含有(メタ)アクリル系樹脂[例えば、(メタ)アクリレートの単独又は共重合体、又は(メタ)アクリレートと共重合性単量体との共重合体など]、ヒドロキシル基及び/又はカルボキシル基含有ノルボルネン系樹脂(ヒドロキシル基及び/又はカルボキシル基含有ノルボルネン誘導体と共重合性単量体との共重合体など)などが例示できる。前記ベース樹脂として露光波長に対して透明性の高い樹脂((メタ)アクリル系樹脂やノルボルネン系樹脂などの非芳香族性樹脂)を使用すると、短波長の露光光線に対しても感度を高めることができる。また、非芳香族性の感光性樹脂組成物を用いると、
- 20 より短波長の露光源を利用できるとともに、より微細なパターンを
- 25 形成可能である。

なお、親水性基が脱離可能な保護基で保護された樹脂は、親水性基が予め保護基(前記光活性化化合物の項で例示の保護基など)で保護された単量体を重合することにより得てもよく、親水性基を有する単量体を重合し、得られた樹脂の親水性基を前記保護基で保護す

ることにより得てもよい。

- 前記親水性基を有する単量体のうち、ヒドロキシル基を有する単量体としては、ビニルフェノール系単量体（ビニルフェノールなど）；アリルアルコール；ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート
- 5 （ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどヒドロキシC₂₋₆（メタ）アクリレートなど）；ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどの（ポリ）オキシアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート；ヒドロキシシクロアルキル（メタ）アクリレート（ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシC₃₋₈シクロアルキル（メタ）アクリレート）、
- 10 ヒドロキシオキサシクロアルキル（メタ）アクリレートなどの単環式脂環族基を有する（メタ）アクリレート；ヒドロキシデカリニル（メタ）アクリレート、ヒドロキシボルニル（メタ）アクリレート、
- 15 ヒドロキシノルボルニル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアダマンチル（メタ）アクリレートなどの架橋環式脂環族基を有する（メタ）アクリレート（ヒドロキシビ乃至テトラC₃₋₈シクロアルキル（メタ）アクリレートなど）；ヒドロキシノルボルネン、ヒドロキシアルキル-ノルボルネン（ヒドロキシメチル-ノルボルネン、ヒドロキシエチル-ノルボルネンなどのヒドロキシC₁₋₄アルキル-ノルボルネンなど）などのヒドロキシル基を有するノルボルネン誘導体などが挙げられる。カルボキシル基を有する単量体としては、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル安息香酸などの不飽和カルボン酸；カルボキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート
- 20 などのカルボキシC₃₋₈シクロアルキル（メタ）アクリレート；カルボキシル基含有架橋環式脂環族炭化水素基を有する（メタ）アクリレート（例えば、カルボキシデカリニル（メタ）アクリレート、カルボキシノルボルニル（メタ）アクリレート、カルボキシメチル-ノルボルニル（メタ）アクリレート、カルボキシボルニル（メタ）
- 25

アクリレート、カルボキシアダマンチル（メタ）アクリレートなどのカルボキシビ乃至テトラ C_{3-8} シクロアルキル（メタ）アクリレートなど）などが挙げられる。これらの親水性基を有する単量体は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

- 5 共重合性単量体としては、慣用の共重合性単量体、例えば、（メタ）アクリル系単量体〔例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレートなどのアルキル（メタ）アクリレート（ C_{1-10} アルキル（メタ）アクリレート）；シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどのシクロアルキル（メタ）
- 10 アクリレート（シクロ C_{3-8} アルキル（メタ）アクリレート）；オキサシクロアルキル（メタ）アクリレートなどの単環式複素環基を有する（メタ）アクリレート；デカリニル（メタ）アクリレート、ノルボルニル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレートなどの架橋環式脂環族基を有する（メタ）アクリレート（ビ乃至テトラシクロ C_{3-8} アルキル（メタ）アクリレート）；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシ C_{2-6} アルキル（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレートなどのエポキシ基含有（メタ）アクリレート；（メタ）アクリロニトリルなど〕；イミド系単量体〔例えば、マレイミド、N-
- 20 -メチルマレイミド、N-エチルマレイミドなどのN- C_{1-4} アルキルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのN- C_{6-10} アリールマレイミドなど〕；不飽和カルボン酸〔例えば、クロトン酸、無水マレイン酸、イタコン酸など〕、スチレン、 α -メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル系単量体（スチレン系単量体）；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルなどのビニルエーテル系単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステル系単量体などが挙げられる。
- 25

これらの共重合性単量体は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。共重合性単量体との共重合体において、前記親水性基を有

する単量体の割合は、単量体の総量に対して、10～100重量%、好ましくは25～80重量%、さらに好ましくは30～70重量%程度である。

- 前記脱保護により親水性基を生成する樹脂において、親水性基の保護基としては、前記光活性化合物の項で例示の保護基、例えば、
- 5 アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキル基、オキサシクロアルキル基、架橋環式脂環族基、アルキルシリル基などのヒドロキシル基に対する保護基；アルキル基などのカルボキシル基に対する保護基などが挙げられる。
- 10 代表的な樹脂としては、例えば、ヒドロキシル基が、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基（*t*-BOC基など）などの保護基で保護されたポリ脂環族アルコール系樹脂（ヒドロキシシクロアルキル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシル基含有脂環族（メタ）アクリレートの単独又は共重合体など）、ヒドロキシル基が、
- 15 シクロアルキル基（オキサシクロアルキル基；ノルボルニル基、アダマンチル基などのビ又はトリシクロアルキル基なども含む）などの脂環族基で保護された（メタ）アクリル系樹脂（ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの単独又は共重合体など）、カルボキシル基が、アルキル基（*t*-ブチル基など）などの保護基で保護された
- 20 （メタ）アクリル系樹脂（（メタ）アクリル酸の単独又は共重合体など）などが挙げられる。

ベース樹脂の重量平均分子量は、6,000～50,000、好ましくは7,000～30,000、さらに好ましくは7,000～20,000程度である。

- 25 好ましいポジ型レジストには、脱保護（特に酸発生剤から生成した酸の触媒作用による脱保護）により親水性基を生成する樹脂と感光剤（光酸発生剤）との組み合わせなどが含まれる。

（各成分の割合）

前記光活性化合物と感光剤との割合（重量比）は、前者／後者＝

0.01/1~100/1程度の広い範囲から選択でき、通常、0.1/1~75/1、好ましくは1/1~50/1程度であってもよい。

前記ポジ型感光性樹脂組成物（ポジ型レジスト）において、感光
5 剤の使用量は、例えば、ベース樹脂100重量部に対して0.1~50重量部、好ましくは1~30重量部、さらに好ましくは1~20重量部（特に、1~10重量部）程度の範囲から選択できる。

また、前記感光性樹脂組成物において、前記光活性化化合物の割合は、レジストの固形分全体に対して、50重量%以下（例えば、1
10 ~50重量%程度）、好ましくは3~40重量%、さらに好ましくは5~30重量%程度である。また、前記光活性化化合物の割合は、固形分換算で、ベース樹脂100重量部に対して、1~1000重量部（例えば、5~1000重量部）、好ましくは10~500重量部、さらに好ましくは10~300重量部、特に10~100重量部程
15 度である。

感光性樹脂組成物は、必要により、酸化防止剤などの安定剤、可塑剤、界面活性剤、溶解促進剤、染料や顔料などの着色剤などの種々の添加剤を添加してもよい。さらに、感光性樹脂組成物は、塗布性などの作業性を改善するため、溶媒〔炭化水素類、ハロゲン化炭化
20 水素類、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノールなど）、ケトン類（アセトン、シクロヘキサノンなど）、エステル（酢酸エチル、乳酸エチルなど）、エーテル類、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなど）、カルピトール類、グリコールエーテルエステル類（セロソルブアセテート、
25 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEAなど）などの（ポリ）オキシアルキレングリコールアルキルエーテルアセテートなど）など〕を含んでいてもよい。

感光性樹脂組成物は、慣用の方法、例えば、感光性樹脂〔ベース樹脂（ポリマー又はオリゴマー）及び感光剤で構成された感光性樹

脂組成物]と、光活性化合物とを混合することにより調製できる。
感光性樹脂組成物は、通常、溶媒〔例えば、乳酸エチルなどの乳酸
エステル；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（P G
M E A など）などの（ポリ）オキシアルキレングリコールアルキル
5 エーテルアセテートなど〕を含有している。溶媒の使用量は、
特に制限されず、例えば、感光性樹脂 1 重量部に対して、0. 1 ～
5 0 重量部、好ましくは 1 ～ 4 0 重量部、さらに好ましくは 5 ～ 3
0 重量部程度である。

〔感光層〕

10 前記感光性樹脂組成物を基体（基板）に適用（塗布又は被覆）す
ることにより感光層を形成できる。基体（基板）としては、パター
ンの特性や用途に応じて、金属（アルミニウム）、ガラス、セラミッ
クス（アルミナ、銅ドープアルミナ、タングステンシリケートなど）、
プラスチックなどから適当に選択でき、シリコンウェハーなどの半
15 導体基板であってもよい。

基板は、用途に応じて、感光層との密着性を向上させるため、予
め、表面処理してもよい。表面処理には、例えば、前記シランカッ
プリング剤（重合性基を有する加水分解重合性シランカップリング
剤など）などによる表面処理、アンカーコート剤又は下地剤（ポリ
20 ビニルアセタール、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、エポキシ
樹脂、ウレタン樹脂など）、又はこれらの下地剤と無機微粒子との混
合物によるコーティング処理などが含まれる。

なお、感光性樹脂組成物を基板に塗布した後、乾燥により溶媒を
蒸発させてもよい。溶媒の除去は、例えば、ホットプレートなどの
25 加熱手段を利用して、ソフトベーク（プリベーク）などにより行っ
てもよい。

本発明の感光性樹脂組成物による感光層は、レジスト層の少なく
とも表面に形成してもよい。感光層の構造は、パターン形成プロセ
スや回路構造などに応じて選択でき、単層構造や多層構造（又は積

層、複合構造)であってもよい。

感光層の厚みは、特に制限されず、例えば、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.08 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度の範囲から選択でき、通常、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ (例えば、 $0.1 \sim 0.$

5 $7 \mu\text{m}$) 程度である。

前記感光層は、慣用のコーティング方法、例えば、スピンコーティング法、ディップリング法、キャスト法などにより行うことができ、必要により、乾燥して溶媒を除去して感光層を形成できる。

[パターン形成方法]

10 パターン (特に微細なパターン) は、露光、現像やエッチングなどを組み合わせた慣用のリソグラフィ技術を利用して行うことができる。

例えば、前記感光性樹脂組成物を基板に塗布して感光層を形成し、露光し、現像することによりパターンを形成できる。特に、化学増幅系の感光性樹脂を用いる場合、露光により発生した酸を効率よく拡散させるため、露光後、加熱処理 (露光後バーク (ポストエクス

15 ポージャーバーク, PEB)) するのが好ましい。また、現像によりパターンニングした後、プラズマ処理 (酸素プラズマなど) によりエッチング処理をしてもよい。

20 感光層に対する露光は、慣用の方法、例えば、所定のマスクを介して光線をパターン照射又は露光することにより行うことができる。光線としては、感光性樹脂組成物の感光特性、パターンの微細度、ベース樹脂の種類などに応じて種々の光線 (活性光線)、例えば、ハロゲンランプ、高圧水銀灯、UVランプなどの光線; g線 (436

25 nm)、i線 (365 nm)、エキシマーレーザー (例えば、XeCl (308 nm), KrF (248 nm), KrCl (222 nm), ArF (193 nm), ArCl (172 nm), F_2 (157 nm) など), 電子線, EB線, EUV線 (13 nm), X線などの放射線などが利用でき、単一波長であっても、複合波長であってもよい。

特に、KrF (248 nm), ArF (193 nm), F₂ (157 nm) などのエキシマーレーザー、X線、EB線、EUV線 (13 nm) などの10～300 nm程度の波長の光線が有利に利用できる。

- 5 また、非芳香族系のベース樹脂で構成されたレジストを用いることにより、短波長の光線に対する透明性を向上でき、感度を向上させることができる。例えば、KrFエキシマーレーザー (248 nm) を露光源として利用する場合には、化学増幅系の感光性樹脂組成物、例えば、脱保護により親水性基を生成する樹脂 [ヒドロキシ
- 10 ル基が保護基で保護されたポリビニルフェノール系樹脂や、ヒドロキシル基やカルボキシル基が保護基で保護された非芳香族性樹脂など] と感光剤 (酸発生剤) とで構成されたポジ型感光性樹脂組成物などが利用できる。前記ヒドロキシル基やカルボキシル基が保護基で保護された非芳香族性樹脂としては、例えば、カルボキシル基が
- 15 保護基で保護された (メタ) アクリル系樹脂; 保護基で保護されたカルボキシル基やヒドロキシル基を有する脂環族樹脂 [例えば、脂環族単量体 (カルボキシノルボルネン、ヒドロキシノルボルネン、ヒドロキシエチルノルボルネンなどのノルボルネン誘導体など) と無水マレイン酸などの共重合性単量体との共重合体において、ヒド
- 20 ロキシル基やカルボキシル基が保護基で保護されている樹脂など] などが例示できる。

また、ArFエキシマーレーザー (193 nm) を露光源として利用する場合には、例えば、前記ヒドロキシル基やカルボキシル基が保護基で保護された非芳香族性樹脂などが利用できる。

- 25 なお、露光エネルギーは感光性樹脂組成物の感光特性 (溶解性など) などに応じて選択でき、露光時間は、通常、0.005秒～10分、好ましくは0.01秒～1分程度の範囲から選択できる。

加熱 (プリバーク及びPEB) の温度は、50～150℃、好ましくは60～150℃、さらに好ましくは70～150℃程度であ

り、加熱の時間は、30秒～5分、好ましくは1～2分程度である。

パターン露光の後、慣用の方法で現像することにより解像度の高いパターンを形成できる。現像には、感光性樹脂組成物の種類に応じて種々の現像液（水、アルカリ水溶液など）が使用できる。好ましい現像液は水又はアルカリ現像液であり、必要であれば、少量の有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、セロソルブ類、セロソルブアセテート類などの親水性又は水溶性溶媒）や界面活性剤などを含んでもよい。現像法も特に制限されず、例えば、パドル（メニスカス）法、ディップ法、スプレー法などが採用できる。

なお、前記プリベーク及びPEBのみに限らず、感光性樹脂組成物の塗布から現像に至る工程のうち適当な工程で、塗膜（感光層）を適当な温度で加熱又は硬化処理してもよい。例えば、現像後などにおいて、必要により加熱処理してもよい。

産業上の利用可能性

本発明の光活性化合物は、光照射に起因した脱保護により親水化可能であるため、感光剤（感光剤及びベース樹脂）と組み合わせて用いると、レジスト（前記感光性樹脂組成物で形成されたレジストなど）用途において、感光層を形成しても、露光部と未露光部とで溶解度差を生じさせることができる。特に、未露光部では、感光層が保護（特に疎水化）されて表面が疎水化された状態になるとともに、露光部において、親水化された部分が親水性ドメインを形成するため、露光部では溶解が促進される。そのため、未露光部と露光部とにおける溶解速度の差を大きくすることができる。

そのため、本発明の光活性化合物は、レジスト組成物などに適用するのに有用であり、前記光活性化合物で構成された感光性樹脂組成物は、種々の用途、例えば、回路形成材料（半導体製造用レジス

ト、プリント配線板など)、画像形成材料(印刷版材、レリーフ像など)などに利用できる。特に、高い感度と解像度を得ることも可能であるので、半導体製造用レジストに有利に利用できる。

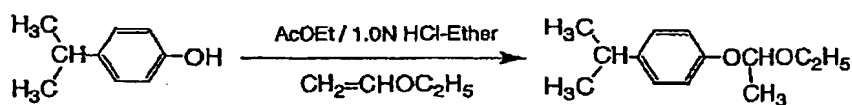
本発明の光活性化合物は、光照射に起因した脱保護により親水化
 5 可能であるので、感光剤と組み合わせることにより、特にレジスト
 (前記光活性化合物を含む感光性樹脂組成物で形成されたレジスト
 など)の感度及び解像度を改善するために有用である。また、短波
 長の露光源に対する感度を向上させ、微細パターンの解像度を向上
 10 できる。さらに、レジストの露光部と未露光部とにおいて、現像液
 に対する溶解度差を大きくでき、微細パターンを高感度及び高解像
 度で形成できる。

実施例

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発
 15 明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

実施例 1 ~ 110 (光活性化合物の合成)

実施例 1 : 1 - (1 - エトキシ) エトキシ - 4 - イソプロピルベンゼン(化合物 1)の合成



化合物 1

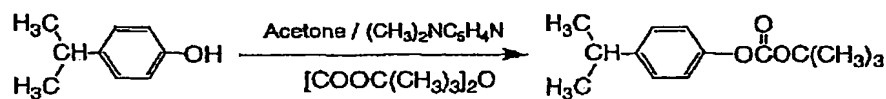
20 脱水酢酸エチル (AcOEt) 50 ml 中に、4 - イソプロピル
 フェノール 5.0 g (36.7 mmol)、塩酸/エーテル (HCl
 - Ether) 溶液 (1.0 mol/L) 1.7 ml を加えて 40℃
 に設定した。この中にエチルビニルエーテル 7.9 g (109.6
 mmol) を滴下し一晩攪拌した。反応終了後、炭酸水素ナトリウ
 25 ム水溶液で洗浄後、水洗し溶媒を除去した。シリカゲルカラムクロ
 マトグラフィー (溶出液: ヘキサン) にて精製することにより 1 -

(1-エトキシ)エトキシ-4-イソプロピルベンゼン 7.0 g (33.6 mmol) を得た。

得られた 1-(1-エトキシ)エトキシ-4-イソプロピルベンゼンの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図 1 に示す。

- 5 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.10~1.30 (m, 9H, *iso-Pr* と末端 CH_3), 1.49 (d, 3H, 分岐 CH_3), 2.80~3.00 (m, 1H, CH), 3.45~3.70 (m, 1H, OCH_2), 3.70~3.90 (m, 1H, OCH_2), 5.35 (q, 1H, 分岐 OCH), 6.95 (d, 2H, C_6H_4),
10 7.15 (d, 2H, C_6H_4)

実施例 2: 1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-イソプロピルベンゼン(化合物 2)の合成



化合物 2

- 脱水アセトン (Acetone) 50 ml に、4-イソプロピル
15 フェノール 5.0 g (36.7 mmol) と 4-ジメチルアミノピ
リジン $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{N}]$ 4.5 mg (3.7×10^{-2} mmol) とを加え、40℃ に加熱した後、ジ-tert-ブチルジカー
ボネート 8.0 g (36.7 mmol) を滴下し 24 時間攪拌した。
反応終了後、反応液を氷水に入れ最少量の水酸化カリウムでアルカ
20 リ性にし、得られた固体を濾過・乾燥し、メタノールで再結晶する
ことにより 1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-イ
ソプロピルベンゼン 8.3 g (35.1 mmol) を得た。

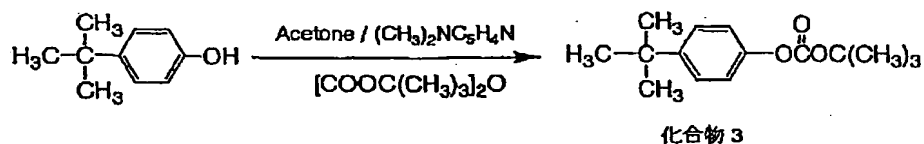
得られた 1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-イソプロピルベンゼンの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図 2 に示す。

- 25 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.25 (d, 6H, *iso-Pr*), 1.55 (s, 9H, *tert-Bu*), 2.80~3.

0.0 (m, 1H, CH), 7.08 (d, 2H, C₆H₄), 7.25 (d, 2H, C₆H₄).

実施例3: 1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-(tert-ブチル)ベンゼン(化合物3)の合成

5

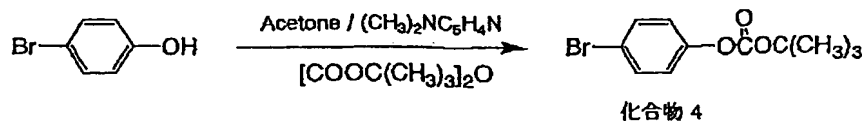


脱水アセトン50mlに、4-tert-ブチルフェノール5.0g (33.3mmol) と4-ジメチルアミノピリジン4.0mg (3.3×10⁻²mmol)を加え、40℃に加熱した後、ジ-tert-ブチルジカーボネート7.3g (33.3mmol)を
10 滴下し24時間攪拌した。反応終了後、溶媒を除去し、ヘキサンに溶かしてシリカゲルカラムで処理することにより、1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-(tert-ブチル)ベンゼン8.0g (32.0mmol)を得た。

¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 1.30 (s, 9H, tert-Bu), 1.55 (s, 9H, tert-Bu), 7.10 (d, 2H, C₆H₄), 7.35 (d, 2H, C₆H₄).

15

実施例4: 1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-ブロモベンゼン(化合物4)の合成



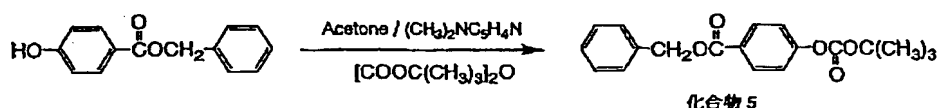
20 実施例2において、4-イソプロピルフェノールを4-ブロモフェノールに代える以外、実施例2と同様にして1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-ブロモベンゼンを得た。

¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 1.55 (s, 9H, tert

—Bu), 7.08 (d, 2H, C₆H₄), 7.48 (d, 2H, C₆H₄).

実施例5：1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-安息香酸ベンジルエステル(化合物5)の合成

5

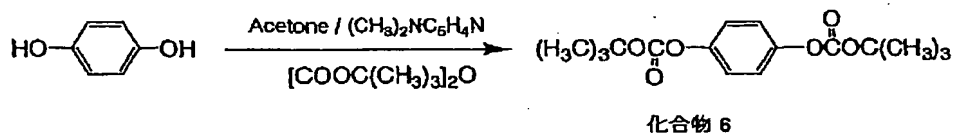


実施例2において、4-イソプロピルフェノールを4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステルに代える以外、実施例2と同様にして1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-安息香酸ベンジルエステルを得た。

10 ¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 1.55 (s, 9H, tert-Bu), 5.37 (s, 2H, CH₂), 7.25 (d, 2H, C₆H₄), 7.30~7.38 (m, 5H, C₆H₅), 8.10 (d, 2H, C₆H₄).

実施例6：1,4-ジ(tert-ブトキシカルボニルオキシ)

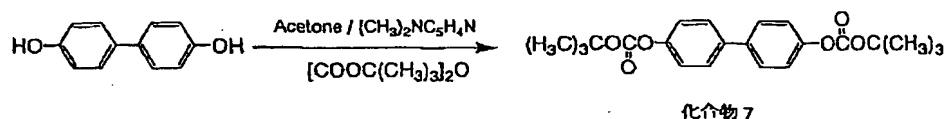
15 ベンゼン(化合物6)の合成



実施例2において、4-イソプロピルフェノールをハイドロキノンに代える以外、実施例2と同様にして1,4-ジ(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンゼンを得た。

20 ¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 1.55 (s, 18H, tert-Bu), 7.18 (s, 4H, C₆H₄).

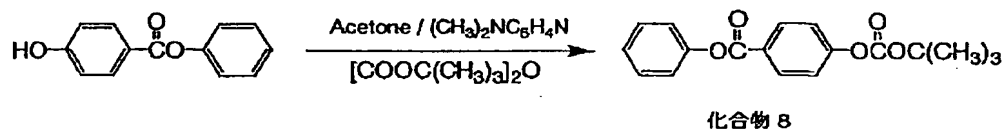
実施例7：4,4'-ジ(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ビフェニル(化合物7)の合成



実施例 2 において、4-イソプロピルフェノールを 4, 4'-ビフェノールに代える以外、実施例 2 と同様にして 4, 4'-ジ (tert-ブトキシカルボニルオキシ) ビフェニルを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.55 (s, 18H, tert-Bu), 7.25 (d, 4H, C_6H_4), 7.55 (d, 4H, C_6H_4)。

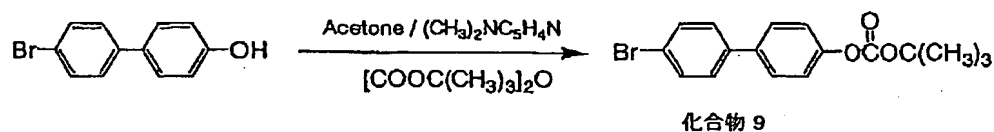
実施例 8: 1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-安息香酸フェニルエステル(化合物 8)の合成



10 実施例 2 において、4-イソプロピルフェノールを 4-ヒドロキシ安息香酸フェニルエステルに代える以外、実施例 2 と同様にして 1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-安息香酸フェニルエステルを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.55 (s, 9H, tert-Bu), 7.18~7.50 (m, 7H, $\text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H}_5$), 8.24 (d, 2H, C_6H_4)。

実施例 9: 4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4'-ブロモビフェニル(化合物 9)の合成



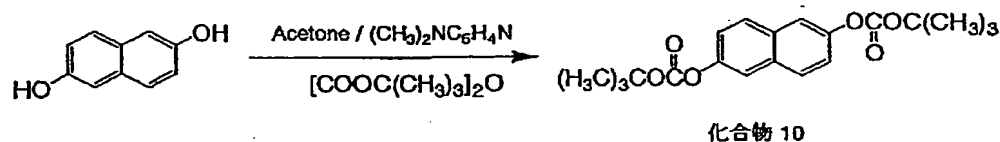
20 実施例 2 において、4-イソプロピルフェノールを 4-ブromo-4'-ヒドロキシビフェニルに代える以外、実施例 2 と同様にして 4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4'-ブromoビフェニルを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.55 (s, 9H, tert

-Bu), 7.25 (d, 2H, C₆H₄), 7.43 (d, 2H, C₆H₄), 7.50~7.60 (m, 4H, C₆H₄).

実施例10: 2, 6-ジ(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ナフタレン(化合物10)の合成

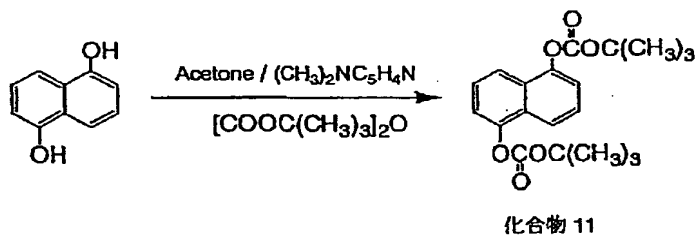
5



実施例2において、4-イソプロピルフェノールを2, 6-ジヒドロキシナフタレンにし、再結晶溶媒をメタノールからトルエンに代える以外、実施例2と同様にして2, 6-ジ(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ナフタレンを得た。

10 ¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 1.55 (s, 18H, tert-Bu), 7.35 (d, 2H, C₁₀H₆), 7.67 (d, 2H, C₁₀H₆), 7.83 (d, 2H, C₁₀H₆).

実施例11: 1, 5-ジ(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ナフタレン(化合物11)の合成



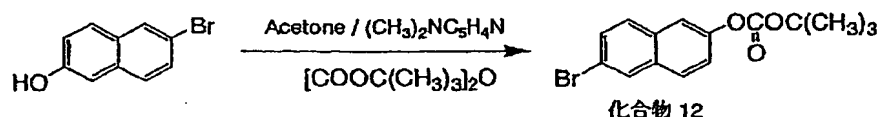
15

実施例2において、4-イソプロピルフェノールを1, 5-ジヒドロキシナフタレンにし、再結晶溶媒をメタノールからトルエンに代える以外、実施例2と同様にして1, 5-ジ(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ナフタレンを得た。

20 ¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 1.55 (s, 18H, tert-Bu), 7.38 (d, 2H, C₁₀H₆), 7.55 (t, 2H,

$C_{10}H_6$), 7.89 (d, 2H, $C_{10}H_6$).

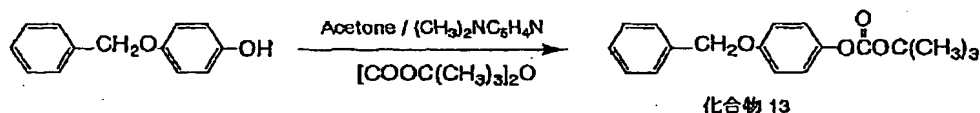
実施例12: 6-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-2-
-ブromoナフタレン(化合物12)の合成



5 実施例2において、4-イソプロピルフェノールを6-ブromo-
2-ナフトールに代える以外、実施例2と同様にして6-(tert-
ブトキシカルボニルオキシ)-2-ブromoナフタレンを得た。

1H -NMR ($CDCl_3$) ppm: 1.55 (s, 9H, tert-
Bu), 7.38 (d, 2H, $C_{10}H_6$), 7.55 (t, 2H,
10 $C_{10}H_6$), 7.89 (d, 2H, $C_{10}H_6$).

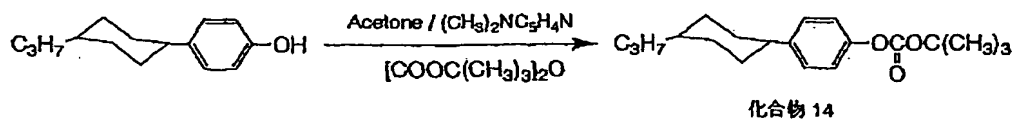
実施例13: 1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-
-ベンジルオキシベンゼン(化合物13)の合成



実施例2において、4-イソプロピルフェノールを4-(ベンジ
15 ルオキシ)フェノールに代える以外、実施例2と同様にして1-(tert-
ブトキシカルボニルオキシ)-4-ベンジルオキシベンゼン
を得た。

1H -NMR ($CDCl_3$) ppm: 1.55 (s, 9H, tert-
Bu), 5.05 (s, 2H, CH_2O), 6.97 (d, 2H,
20 C_6H_4), 7.10 (d, 2H, C_6H_4), 7.28~7.48 (m,
5H, C_6H_5).

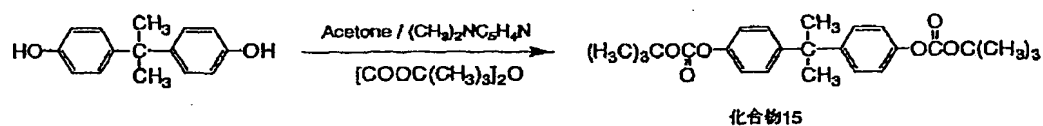
実施例14: 1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-
-(trans-4-プロピルシクロヘキシル)ベンゼン(化合物1.
4)の合成



実施例 2 において、4-イソプロピルフェノールを *p*-(*trans*-4-プロピルシクロヘキシル)フェノールに代える以外、実施例 2 と同様にして 1-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)-4-(*trans*-4-プロピルシクロヘキシル)ベンゼンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.90 (t, 3H, CH_3), 0.95~1.50 (m, 9H, C_2H_4 と C_6H_{10}), 1.55 (s, 9H, *tert*-Bu), 1.78~1.94 (m, 4H, C_6H_4), 2.39~2.53 (m, 1H, C_6H_{10}), 7.07 (d, 2H, C_6H_4), 7.20 (d, 2H, C_6H_4).

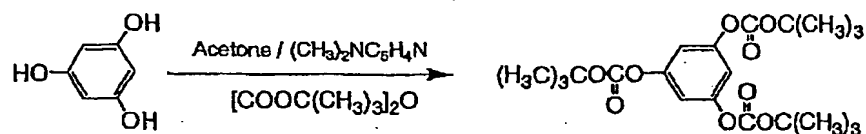
実施例 15: 2, 2-ビス[4-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル]プロパン(化合物 15)の合成



15 実施例 2 において、4-イソプロピルフェノールをビスフェノール A に代える以外、実施例 2 と同様にして 2, 2-ビス[4-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル]プロパンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.55 (s, 18H, *tert*-Bu), 1.68 (s, 6H, *iso*-Pr), 7.07 (d, 4H, C_6H_4), 7.23 (d, 4H, C_6H_4).

20 実施例 16: 1, 3, 5-トリ(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)ベンゼン(化合物 16)の合成:

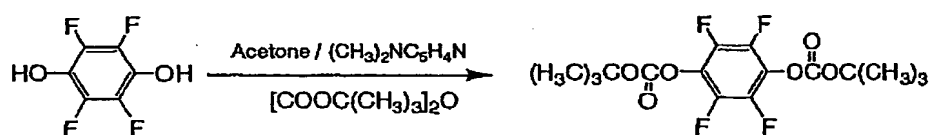


化合物 16

実施例 2 において、4-イソプロピルフェノールを 1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼンに代える以外、実施例 2 と同様にして 1, 3, 5-トリ (tert-ブトキシカルボニルオキシ) ベンゼンを得た。

- 5 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.55 (s, 27H, tert-Bu), 7.00 (s, 3H, C_6H_3).

実施例 17: 1, 4-ジ (tert-ブトキシカルボニルオキシ) -2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼン (化合物 17) の合成

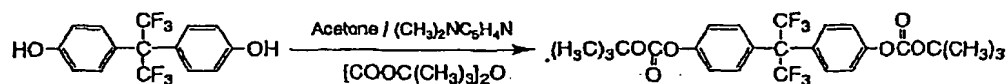


化合物 17

- 10 実施例 2 において、4-イソプロピルフェノールを 2, 3, 5, 6-テトラフルオロヒドロキノンに代える以外、実施例 2 と同様にして 1, 4-ジ (tert-ブトキシカルボニルオキシ) -2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼンを得た。

- 15 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.55 (s, 18H, tert-Bu).

実施例 18: 2, 2-ビス [4- (tert-ブトキシカルボニルオキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン (化合物 18) の合成



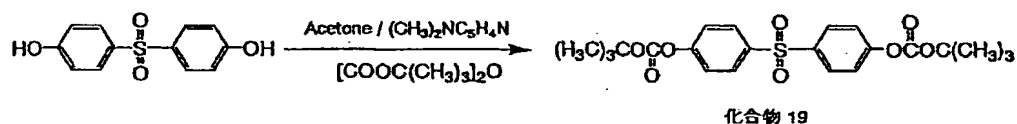
化合物 18

実施例 2 において、4-イソプロピルフェノールを 2, 2-ビス

(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンに代える以外、実施例2と同様にして2, 2-ビス[4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.55 (s, 18H, tert-Bu), 7.20 (d, 4H, C_6H_4), 7.40 (d, 4H, C_6H_4)。

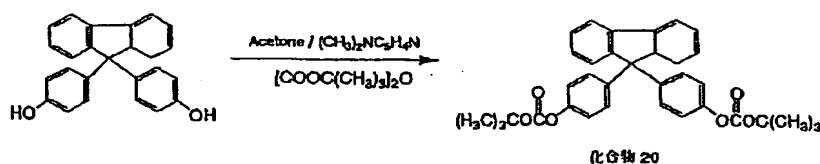
実施例19:ビス[4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル]スルホン(化合物19)の合成



10 実施例2において、4-イソプロピルフェノールをビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンに代える以外、実施例2と同様にしてビス[4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル]スルホンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.55 (s, 18H, tert-Bu), 7.35 (d, 4H, C_6H_4), 7.96 (d, 4H, C_6H_4)。

実施例20:9, 9-ビス[4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル]フルオレン(化合物20)の合成

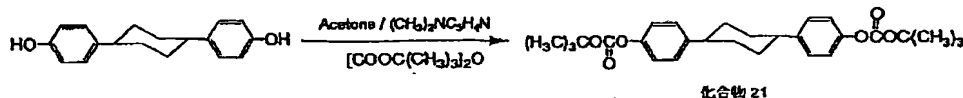


20 実施例2において、4-イソプロピルフェノールを9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンにして、再結晶溶媒をメタノールからトルエンに代える以外、実施例2と同様にして9, 9-ビス[4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル]フ

ルオレンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.55 (s, 18H, *tert*-Bu), 7.03 (d, 4H, C_6H_4), 7.27 (d, 4H, C_6H_4), 7.15~7.41 (m, 6H, C_{13}H_8), 7.76 (d, 2H, C_{13}H_8)。

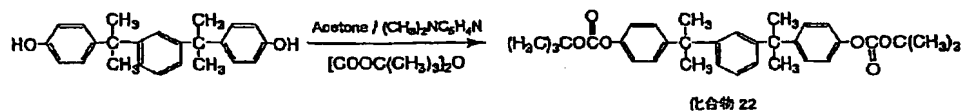
実施例 21: 4, 4'-シクロヘキシリデンービス [1, 1'-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル] (化合物 21) の合成



10 実施例 2 において、4-イソプロピルフェノールを 4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノールにし、再結晶溶媒をメタノールからエタノールに代える以外、実施例 2 と同様にして 4, 4'-シクロヘキシリデンービス [1, 1'-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル] を得た。

15 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.55 (s, 18H, *tert*-Bu), 2.20~2.30 (m, 4H, C_6H_{10}), 7.17 (d, 4H, C_6H_4), 7.28 (d, 4H, C_6H_4)。

実施例 22: 4, 4'-(1, 3-フェニレンジイソプロピリデン)ービス [1, 1'-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル] (化合物 22) の合成



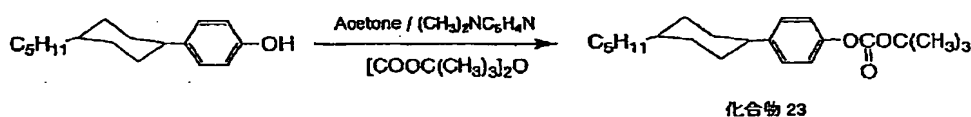
実施例 2 において、4-イソプロピルフェノールを 4, 4'-(1, 3-フェニレンジイソプロピリデン)ビスフェノールにし、再結晶溶媒をメタノールからエタノールに代える以外、実施例 2 と同様に

して4, 4' - (1, 3 - フェレンジイソプロピリデン) - ビス
[1, 1' - (tert - ブトキシカルボニルオキシ) フェニル] を
得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.55 (s, 18H, tert - Bu), 1.62 (s, 12H, CH_3), 6.98 ~ 7.09
(m, 6H, C_6H_4), 7.10 ~ 7.20 (m, 6H, C_6H_4).

実施例23: 1 - (tert - ブトキシカルボニルオキシ) - 4 -
(trans - 4 - ペンチルシクロヘキシル) ベンゼン (化合物 23) の合成

10



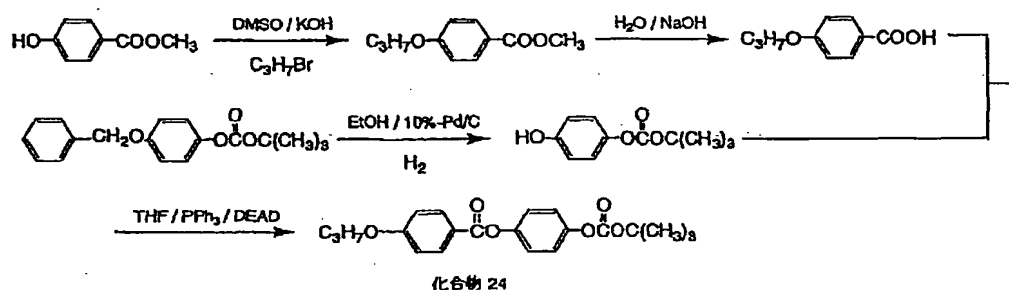
実施例2において、4 - イソプロピルフェノールをp - (trans - 4 - ペンチルシクロヘキシル) フェノールに代える以外、実施例2と同様にして1 - (tert - ブトキシカルボニルオキシ) - 4 - (trans - 4 - ペンチルシクロヘキシル) ベンゼンを得
た。

15

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.90 (t, 3H, CH_3), 0.95 ~ 1.72 (m, 13H, C_4H_8 と C_6H_{10}), 1.55 (s, 9H, tert - Bu), 1.78 ~ 1.94 (m, 4H, C_6H_{10}), 2.39 ~ 2.53 (m, 1H, C_6H_{10}), 7.07 (d, 2H, C_6H_4), 7.20 (d, 2H, C_6H_4)

20

実施例24: 4' - (tert - ブトキシカルボニルオキシ) フェニル - 4 - n - プロピルオキシベンゾエート (化合物 24) の合成



(i) 4-n-プロピルオキシ安息香酸の合成

4-ヒドロキシ安息香酸メチル 15.4 g (101.2 mmol) をジメチルスルホキサイド (DMSO) 150 ml に溶かし、さらに水酸化カリウム水溶液 (KOH/H₂O: 7 g/15 ml) を加えて均一になるまで攪拌した。次に、n-プロピルプロマイド 12.5 g (101.6 mmol) を加えて室温で 24 時間反応させた。反応溶液を氷水 1 L の中へ投入し、生じた沈殿を濾過した。得られた沈殿をエタノール 300 ml に溶かし、水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH/H₂O: 5 g/100 ml) を加えて 1 時間加熱還流後エタノール (EtOH) を除去しながら水を加えた (水添加量: 約 300 ml)。室温まで冷却後、透明な溶液に濃塩酸を加えて溶液を酸性にした。生じた白色沈殿を濾過後、トルエンで再結晶することにより 4-n-プロピルオキシ安息香酸 17.5 g (97.2 mmol) を得た。

(ii) 4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェノールの合成

実施例 13 において合成した 1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-ベンジルオキシベンゼン 10.0 g (33.3 mmol) にエタノール 100 ml, 10%-Pd/C 0.5 g を加え、室温にて攪拌し、H₂ 雰囲気下水素化分解させた。反応終了後、Pd/C を濾過により除去した後、溶媒を留去し、得られた残留物をヘキサン/トルエンの混合溶媒にて再結晶することにより 4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェノール 6.74 g (3

2. 1 mmol) を得た。

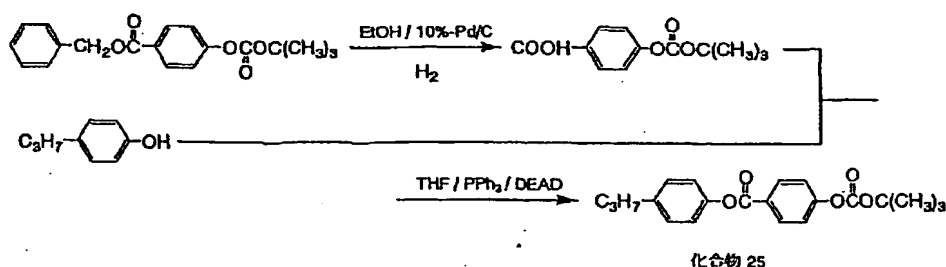
(iii) 4' - (tert-ブトキシカルボニルオキシ) フェニル-4-n-プロピルオキシベンゾエートの合成

ステップ (i), (ii) で得られた 4-プロピルオキシ安息香酸 1.

5 64 g (10 mmol) 及び 4 - (tert-ブトキシカルボニルオキシ) フェノール 2. 1 g (10 mmol) に、トリフェニルホスフィン (PPh₃) 2. 62 g (10 mmol) を加え、乾燥テトラヒドロフラン (THF) 50 ml に均一溶解させた。次に、アゾジカルボン酸ジエチル 1. 74 g (10 mmol) を氷冷下で滴
10 下後、室温で 24 時間反応させた。反応終了後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: トルエン) にて精製後メタノールで再結晶することにより 4' - (tert-ブトキシカルボニルオキシ) フェニル-4-n-プロピルオキシベンゾエート 1. 9 g (5. 1 mmol) を得た。

15 ¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 1. 08 (t, 3H, CH₃), 1. 55 (s, 9H, tert-Bu), 1. 80~1. 94 (m, 2H, CH₂), 4. 02 (t, 2H, OCH₂), 6. 98 (d, 2H, C₆H₄), 7. 25 (d, 4H, C₆H₄), 8. 15 (d, 2H, C₆H₄)。

20 実施例 25: 4' - n-プロピルフェニル-4 - (tert-ブトキシカルボニルオキシ) ベンゾエート (化合物 25) の合成



(i) 4 - (tert-ブトキシカルボニルオキシ) 安息香酸の合成

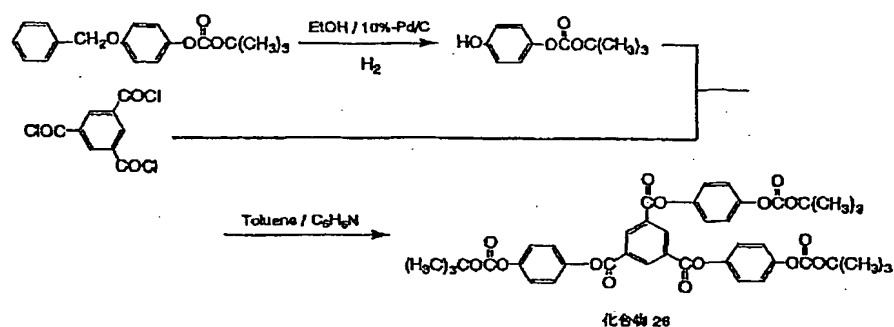
- 実施例 24 のステップ (ii) において、1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-ベンジルオキシベンゼンを実施例 5 で合成した 1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-安息香酸ベンジルエステルに代える以外、実施例 24 のステップ (ii)
- 5 と同様に水素化分解を行い、4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)安息香酸を得た。

(ii) 4'-n-プロピルフェニル-4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンゾエートの合成

- 実施例 24 のステップ (iii) において、4-n-プロピルオキシ
- 10 安息香酸と 4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェノールを、ステップ (i) で得られた化合物 4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)安息香酸と 4-n-プロピルフェノールに代える以外、実施例 24 のステップ (iii) と同様にして、4'-n-プロピルフェニル-4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベン
- 15 ゾエートを得た。

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.98 (t, 3H, CH_3), 1.55 (s, 9H, tert-Bu), 1.50~1.77 (m, 2H, CH_2), 2.62 (t, 2H, CH_2), 7.10 (d, 2H, C_6H_4), 7.23 (d, 2H, C_6H_4), 7.33 (d, 2H, C_6H_4), 8.24 (d, 2H, C_6H_4).
- 20

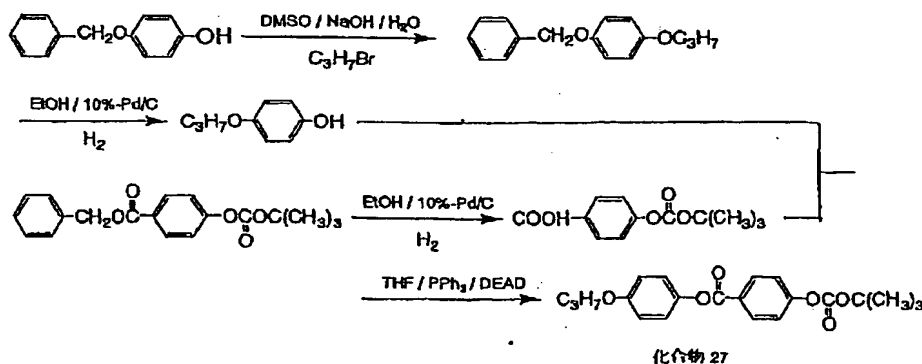
実施例 26: トリ[4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル]トリメセート(化合物 26)の合成



トリメシン酸クロリド 1.5 g (5.6 mmol) に、トルエン (Toluene) 30 ml, ピリジン 1.5 g (17.0 mmol) を加えて、さらに実施例 24 のステップ (ii) で合成した 4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェノール 3.55 g (16.9 mmol) を加え、室温で 24 時間反応させた。反応終了後、エタノールにて再結晶することにより、トリ[4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル]トリメセート 2.8 g (3.7 mmol) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.55 (s, 27H, tert-Bu), 7.28 (s, 12H, C_6H_4), 9.22 (s, 3H, C_6H_3)。

実施例 27: 4'-n-プロピルオキシフェニル-4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンゾエート(化合物 27)の合成



(i) 1-(n-プロピルオキシ)-4-ベンジルオキシベンゼンの
15 合成

4-(ベンジルオキシ)フェノール 7.5 g (37.5 mmol) をジメチルスルホキサイド (DMSO) 75 ml に溶かし、さらに水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH/H₂O: 1.65 g/15 ml) を加えて均一になるまで攪拌した。次に、n-プロピルブロマイド 5.0 g (40.7 mmol) を加えて室温で 24 時間反応させた。反応溶液を氷水 1 L の中へ投入し攪拌により得られた固体を濾過・乾燥後メタノールで再結晶することにより、1-(n-プロピルオキシ)-4-ベンジルオキシベンゼン 8.82 g (36.4 mmol) を得た。

10 (ii) 1-(n-プロピルオキシ)フェノールの合成

実施例 24 のステップ (ii) において、1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-ベンジルオキシベンゼンをステップ (i) で合成した 1-(n-プロピルオキシ)-4-ベンジルオキシベンゼンに代える以外、実施例 24 のステップ (ii) と同様に水素化分解を行い、1-(n-プロピルオキシ)フェノールを得た。

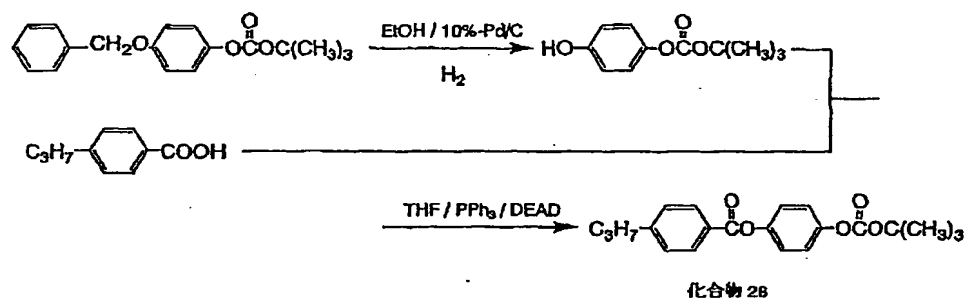
(iii) 4'-n-プロピルオキシフェニル-4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンゾエートの合成

実施例 24 のステップ (iii) において、4-n-プロピルオキシ安息香酸と、4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェノールを、実施例 25 のステップ (i) で得られた 4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)安息香酸とステップ (ii) で合成した 1-(n-プロピルオキシ)フェノールとに代える以外、実施例 24 のステップ (iii) と同様にして 4'-n-プロピルオキシフェニル-4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンゾエートを得た。

¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 1.08 (t, 3H, CH₃), 1.55 (s, 9H, tert-Bu); 1.75~1.90 (m, 2H, CH₂), 3.95 (t, 2H, OCH₂), 6.98 (d, 2H, C₆H₄), 7.10 (d, 2H, C₆H₄), 7.33 (d, 2

H, C₆H₄), 8.24 (d, 2H, C₆H₄).

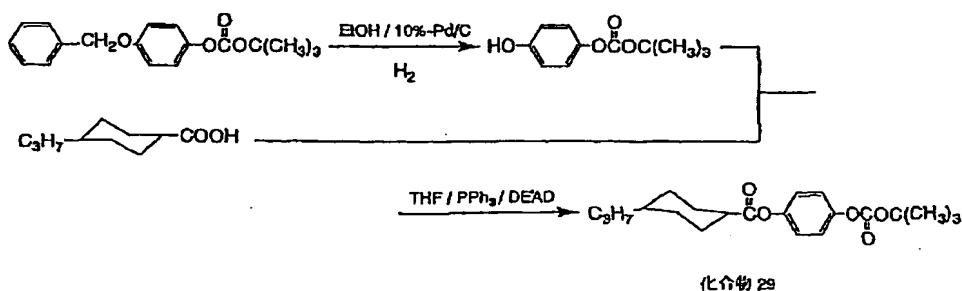
実施例28: 4'-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル-4-n-プロピルベンゾエート(化合物28)の合成



- 5 実施例24のステップ(iii)において4-n-プロピルオキシ安息香酸を4-n-プロピル安息香酸に代える以外、実施例24のステップ(iii)と同様にして4'-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル-4-n-プロピルベンゾエートを得た。

¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 0.98 (t, 3H, CH₃),
 10 1.55 (s, 9H, tert-Bu), 1.60~1.85 (m, 2H, CH₂), 2.69 (t, 2H, CH₂), 7.25 (d, 4H, C₆H₄), 7.32 (d, 2H, C₆H₄), 8.10 (d, 2H, C₆H₄).

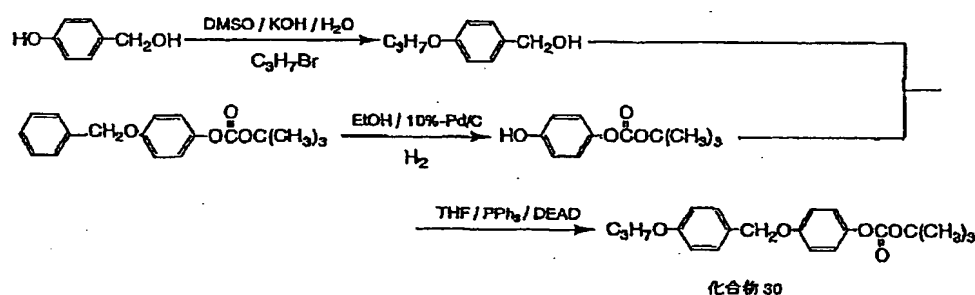
- 15 実施例29: 4'-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル-trans-4-n-プロピルシクロヘキシルカルボキシレート(化合物29)の合成



実施例 24 のステップ (iii) において 4-n-プロピルオキシ安息香酸を *trans*-4-n-プロピルシクロヘキシルカルボン酸に代える以外、実施例 24 のステップ (iii) と同様にして 4'-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル-*trans*-4-n-
5 n-プロピルシクロヘキシルカルボキシレートを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.92 (t, 3H, CH_3), 0.90~1.08 (m, 2H, CH_2), 1.02~1.44 (m, 5H, CH_2 と C_6H_{10}), 1.55 (s, 9H, *tert*-Bu), 1.45~1.68 (m, 2H, CH_2), 1.88 (d, 2H, C_6H_{10}), 2.14 (d, 2H, C_6H_{10}), 2.38~2.55 (m, 1H, C_6H_{10}), 7.06 (d, 2H, C_6H_4), 7.17 (d, 2H, C_6H_4).

実施例 30: 4'-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル-4-n-プロピルオキシベンジルエーテル(化合物 30)の
15 合成



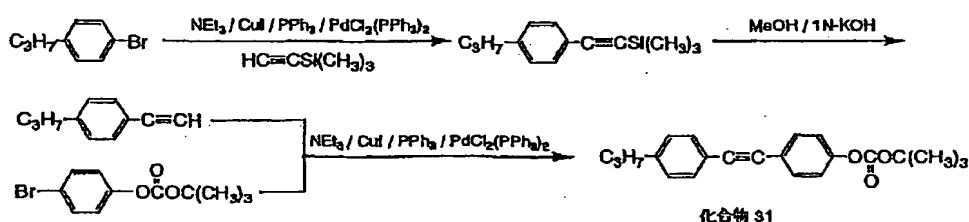
(i) 4-n-プロピルオキシベンジルアルコールの合成

4-ヒドロキシベンジルアルコール 12.4 g (100.0 mmol) をジメチルスルホキシド 100 ml に溶解し、さらに水酸化カリウム水溶液 ($\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$: 6.6 g/15 ml) を加えて均一になるまで攪拌した。次に、n-プロピルブロマイド 12.3 g (100.0 mmol) を加えて室温で 24 時間反応させた。反応溶液を氷水 1 L の中へ投入し、攪拌し得られた固体を濾過・乾
20

燥後トルエンで再結晶することにより、4-*n*-プロピルオキシベンジルアルコール 15.8 g (95.2 mmol) を得た。

(ii) 4'-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル-4-*n*-プロピルオキシベンジルエーテルの合成

- 5 実施例 24 のステップ (iii) において 4-*n*-プロピルオキシ安息香酸をステップ (i) で合成した 4-*n*-プロピルオキシベンジルアルコールに代える以外、実施例 24 のステップ (iii) と同様にして 4'-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル-4-*n*-プロピルオキシベンジルエーテルを得た。
- 10 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.06 (t, 3H, CH_3), 1.55 (s, 9H, tert-Bu), 1.74~1.90 (m, 2H, CH_2), 3.95 (t, 2H, OCH_2), 4.99 (s, 2H, CH_2O), 6.92 (t, 4H, C_6H_4), 7.08 (d, 2H, C_6H_4), 7.33 (d, 2H, C_6H_4).
- 15 実施例 31: 1-[4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル]-2-(4-*n*-プロピルフェニル)アセチレン(化合物 31)の合成



- (i) 1-(4-*n*-プロピルフェニル)-2-トリメチルシリルアセチレンの合成
- 20

1-*n*-プロピル-4-プロモベンゼン 15.0 g (75.4 mmol) にトリメチルシリルアセチレン 8.8 g (89.8 mmol), トリエチルアミン (NEt_3) 100 ml を加え反応系内をアルゴン置換した。次にヨウ化銅(I) (CuI) 81 mg (0.4 mmol) を加え、反応系内をアルゴン置換した。次にヨウ化銅(I) (CuI) 81 mg (0.4 mmol) を加え、反応系内をアルゴン置換した。次にヨウ化銅(I) (CuI) 81 mg (0.4 mmol) を加え、反応系内をアルゴン置換した。

mol), トリフェニルホスフィン 324 mg (1.2 mmol),
ジクロロビストリフェニルホスフィンパラジウム (II) [PdCl₂(PPh₃)₂] 162 mg を加え加熱還流下、24 時間反応させた。
反応終了後、反応溶液を氷水の中へ投入して、塩酸を加えて系内を
5 酸性にした。水に不溶のオイルをヘキサンで抽出したのちヘキサン
層を水洗した。ヘキサンを除去することにより、1-(4-n-プロ
ピルフェニル)-2-トリメチルシリルアセチレン 14.2 g (6
5.7 mmol) を得た。

(ii) 4-n-プロピルフェニルアセチレンの合成

10 ステップ (i) で合成した 1-(4-n-プロピルフェニル)-2-
トリメチルシリルアセチレン 14.2 g (65.7 mmol) に、
メタノール 150 ml, 1N-水酸化カリウム水溶液 100 ml を
加えて一晩激しく攪拌して加水分解を行った。反応終了後、メタノ
ールを除去後ヘキサンで抽出し、ヘキサン層を除去してから水洗す
15 ることにより、4-n-プロピルフェニルアセチレン 9.4 g (6
5.3 mmol) を得た。

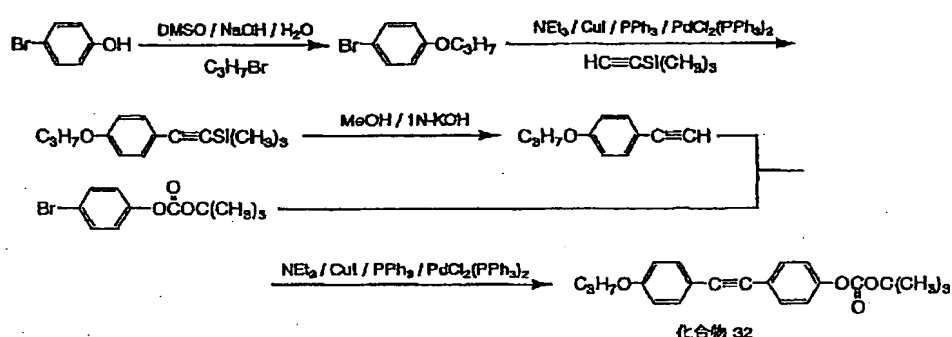
(iii) 1-[4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル]-2-(4-n-プロピルフェニル)アセチレンの合成

ステップ (i) において、1-n-プロピル-4-プロモベンゼン
20 とトリメチルシリルアセチレンを、ステップ (ii) で合成した 4-
n-プロピルフェニルアセチレンと実施例 4 で合成した 1-(tert-
ブトキシカルボニルオキシ)-4-プロモベンゼンとに代え
る以外、同様にして反応させた後、反応溶液を氷水の中へ投入して、
塩酸を加えて系内を酸性にした。生じた固体を濾過・水洗乾燥後、
25 ヘキサン次いでエタノールで再結晶することにより、1-[4-(tert-
ブトキシカルボニルオキシ)フェニル]-2-(4-n-
プロピルフェニル)アセチレン 4.1 g (12.1 mmol) を得
た。

¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 0.95 (t, 3H, CH₃),

1. 55 (s, 9H, *tert*-Bu), 1. 55~1. 75 (m, 2H, CH₂), 2. 60 (t, 2H, CH₂), 7. 15 (d, 4H, C₆H₄), 7. 43 (d, 2H, C₆H₄), 7. 52 (d, 2H, C₆H₄).

- 5 実施例 32: 1-[4-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル]-2-(4-*n*-プロピルオキシフェニル)アセチレン(化合物 32)の合成



(i) 1-ブromo-4-*n*-プロピルオキシベンゼンの合成

- 10 4-ブromoフェノール 17. 3 g (100. 0 mmol) をジメチルスルホキシド 100 ml に溶解し、さらに水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH/H₂O: 4. 0 g/25 ml) を加えて均一になるまで攪拌した。次に、*n*-プロピルブロマイド 12. 3 g (100. 0 mmol) を加えて室温で 24 時間反応させた。反応溶液
- 15 を氷水の中へ投入し、生じたオイルをヘキサンにて抽出した。ヘキサン層を水洗後、ヘキサンを除去することにより、1-ブromo-4-*n*-プロピルオキシベンゼン 20. 5 g (95. 3 mmol) を得た。

- (ii) 1-(4-*n*-プロピルオキシフェニル)-2-トリメチルシリルアセチレンの合成
- 20

実施例 31 のステップ (i) において 1-ブromo-4-*n*-プロピルベンゼンを、ステップ (i) で合成した 1-ブromo-4-*n*-プロ

ピロキシベンゼンに代える以外、実施例 3 1 のステップ (i) と同様にして 1 - (4 - n - プロピルオキシフェニル) - 2 - トリメチルシリルアセチレンを得た。

(iii) 4 - n - プロピルオキシフェニルアセチレンの合成

- 5 実施例 3 1 のステップ (ii) において 1 - (4 - n - プロピルフェニル) - 2 - トリメチルシリルアセチレンを、ステップ (ii) で合成した 1 - (4 - n - プロピルオキシフェニル) - 2 - トリメチルシリルアセチレンに代える以外、実施例 3 1 のステップ (ii) と同様にして 4 - n - プロピルオキシフェニルアセチレンを得た。

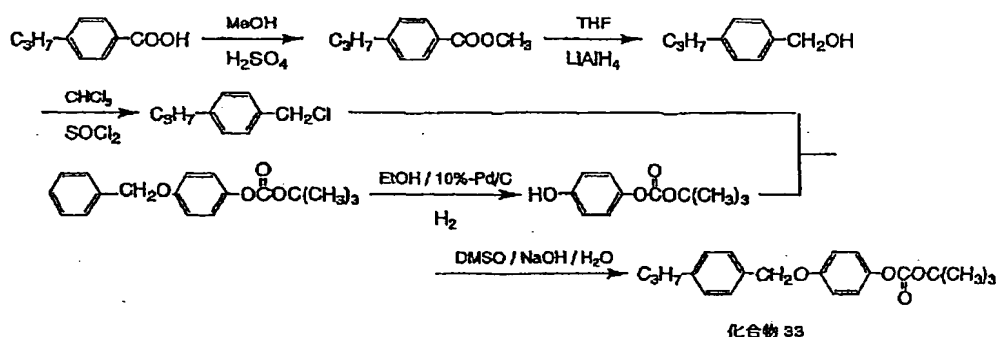
- 10 (iv) 1 - [4 - (tert - ブトキシカルボニルオキシ) フェニル] - 2 - (4 - n - プロピルオキシフェニル) アセチレンの合成

実施例 3 1 のステップ (iii) において 4 - n - プロピルフェニルアセチレンを、ステップ (iii) で合成した 4 - (n - プロピルオキシ) フェニルアセチレンに代える以外、実施例 3 1 のステップ (iii)

- 15 と同様にして 1 - [4 - (tert - ブトキシカルボニルオキシ) フェニル] - 2 - (4 - n - プロピルオキシフェニル) アセチレンを得た。

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1. 06 (t, 3H, CH_3), 1. 55 (s, 9H, tert - Bu), 1. 75 ~ 1. 90 (m, 20 2H, CH_2), 3. 94 (t, 2H, OCH_2), 6. 87 (d, 2H, C_6H_4), 7. 15 (d, 2H, C_6H_4), 7. 45 (d, 2H, C_6H_4), 7. 50 (d, 2H, C_6H_4).

実施例 3 3: 4' - (tert - ブトキシカルボニルオキシ) フェニル - 4 - n - プロピルベンジルエーテル (化合物 3 3) の合成



(i) 4-n-プロピル安息香酸メチルエステルの合成

4-n-プロピル安息香酸 10.0 g (61.0 mmol) をメタノール (MeOH) 40 ml に溶解し、さらに硫酸 2 ml を加えて 24 時間還流させた後、大部分のメタノールを留去した。再度メタノール 400 ml を加えて還流、留去した後、反応溶液に水を加え、分離したオイルをヘキサンで抽出した。ヘキサン層を炭酸水素ナトリウム水、水で洗浄した後、ヘキサンを除去することにより、4-n-プロピル安息香酸メチルエステル 10.4 g (58.4 mmol) を得た。

(ii) 4-n-プロピルベンジルアルコールの合成

水素化リチウムアルミニウム 1.54 g (40.5 mmol) を懸濁させた乾燥テトラヒドロフラン 50 ml 中に、ステップ (i) で合成した 4-n-プロピル安息香酸メチルエステル 10.4 g (58.4 mmol) を溶解した乾燥テトラヒドロフラン 50 ml を氷冷下、10℃以下で滴下後、室温で一晩反応させた。反応終了後、氷冷下で過剰の水素化リチウムアルミニウムをメタノールと反応させた後、水、塩酸水を加えた後、ヘキサンで抽出した。ヘキサン層を水洗後、ヘキサンを除去することにより、4-n-プロピルベンジルアルコール 8.63 g (57.5 mmol) を得た。

(iii) 4-n-プロピルベンジルクロライドの合成

ステップ (ii) で合成した 4-n-プロピルベンジルアルコール 8.63 g (57.5 mmol) をクロロホルム 50 ml に溶解し、

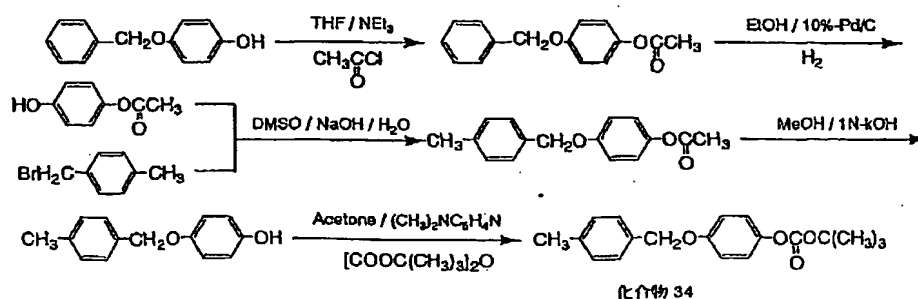
さらに、塩化チオニル 8.10 g (68.1 mmol) を加え室温で 24 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム層を炭酸水素ナトリウム水、水で洗浄し、クロロホルムを除去することにより、4-n-プロピルベンジルクロライド 9.40 g (55.8 mmol) を得た。

(iv) 4'-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル-4-n-プロピルベンジルの合成

実施例 27 のステップ (i) において 4-(ベンジルオキシ)フェノールと n-プロピルブロマイドを、実施例 24 のステップ (ii) で合成した 4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェノールと、ステップ (iii) で合成した 4-n-プロピルベンジルクロライドに代え、さらに再結晶溶媒をヘキサンに代える以外、実施例 27 のステップ (i) と同様にして 4'-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル-4-n-プロピルベンジルの合成を得た。

¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 0.92 (t, 3H, CH₃), 1.55 (s, 9H, tert-Bu), 1.57~1.78 (m, 2H; CH₂), 2.60 (t, 2H, CH₂), 5.00 (s, 2H, CH₂O), 6.94 (d, 2H, C₆H₄), 7.07 (d, 2H, C₆H₄), 7.19 (d, 2H, C₆H₄), 7.33 (d, 2H, C₆H₄).

実施例 34: 4'-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル-4-メチルベンジルの合成 (化合物 34) の合成



(i) ベンジルー（４－アセトキシフェニル）エーテルの合成

4－（ベンジルオキシ）フェノール 35.0 g (175.0 mmol) に乾燥テトラヒドロフラン 100 ml, トリエチルアミン 17.7 g (175.2 mmol) を加え均一溶解させた。次にアセチルクロライド 13.75 g (175.2 mmol) を氷冷下にて加え、室温で 24 時間反応させた。反応溶液を氷水 500 ml の中へ投入し、攪拌し得られた固体を濾過・乾燥後ヘキサン／トルエン混合溶媒で再結晶することにより、ベンジルー（４－アセトキシフェニル）エーテル 40.3 g (166.5 mmol) を得た。

10 (ii) ４－アセトキシフェノールの合成

実施例 24 のステップ (ii) において、1－（tert－ブトキシカルボニルオキシ）－4－ベンジルオキシベンゼンをステップ (i) で合成したベンジルー（４－アセトキシフェニル）エーテルに代え、再結晶溶媒をトルエンに代える以外、実施例 24 のステップ (ii) と同様に水素化分解を行い 4－アセトキシフェノールを得た。

15 (iii) 4'－アセトキシフェニル－4－メチルベンジルエーテルの合成

実施例 27 のステップ (i) において、4－（ベンジルオキシ）フェノールと n－プロピルブロマイドをそれぞれステップ (ii) で合成した 4－アセトキシフェノールと 4－メチルベンジルクロライドに代える以外、実施例 27 のステップ (i) と同様にして 4'－アセトキシフェニル－4－メチルベンジルエーテルを得た。

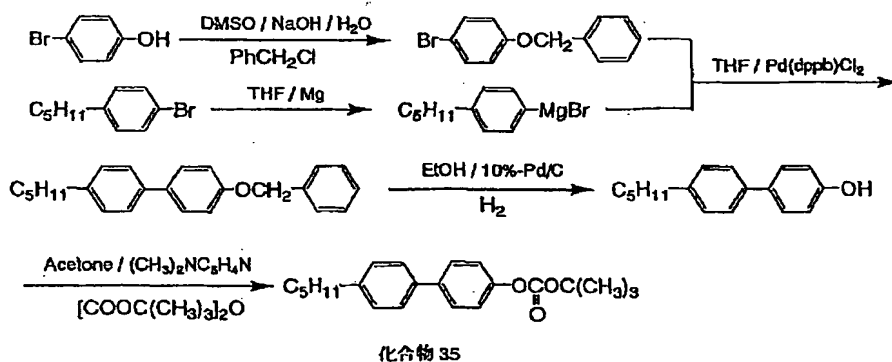
(iv) 4'－ヒドロキシフェニル－4－メチルベンジルエーテルの合成

25 ステップ (iii) で合成した 4'－アセトキシフェニル－4－メチルベンジルエーテル 8.0 g (31.3 mmol) にメタノール 130 ml, 水酸化カリウム 5.0 g (89.1 mmol) を加え加熱攪拌により加水分解させた。反応液を水に置換した後、得られた固体を濾過・乾燥後トルエンで再結晶することにより、4'－ヒド

ロキシフェニル-4-メチルベンジルエーテル6. 3 g (29.4 mmol)を得た。

(v) 4'-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル-4-メチルベンジルエーテルの合成

- 5 実施例2において、4-イソプロピルフェノールをステップ(iv)で合成した4'-ヒドロキシフェニル-4-メチルベンジルエーテルに代える以外、実施例2と同様にして4'-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル-4-メチルベンジルエーテルを得た。
- 10 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.55 (s, 9H, tert-Bu), 2.36 (s, 3H, CH_3), 5.00 (s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$), 6.94 (d, 2H, C_6H_4), 7.07 (d, 2H, C_6H_4), 7.19 (d, 2H, C_6H_4), 7.31 (d, 2H, C_6H_4)。
- 15 実施例35: 4'-tert-ブトキシカルボニルオキシ-4-n-ペンチルビフェニル(化合物35)の合成



(i) 4-(ベンジルオキシ)プロモベンゼンの合成

- 実施例27のステップ(i)において、4-(ベンジルオキシ)フェノールとn-プロピルプロマイドをそれぞれ4-プロモフェノールとベンジルクロライドに代える以外、実施例27のステップ(i)
- 20

と同様にして4-(ベンジルオキシ)ブロモベンゼンを得た。

(ii) 4-n-ペンチル-4'-ベンジルオキシビフェニルの合成

マグネシウム1.06g(88.3mmol)と4-n-ペンチル
5 乾燥テトラヒドロフラン50mlの溶液から調製したGrignard試薬に、ステップ(i)で合成した4-(ベンジルオキシ)ブロモベンゼン11.6g(44.1mmol)を加え反応系をアルゴン雰囲気にした後、ジクロロ(1,4-ジフェニルホスフィノブタン)パラジウム(II)[Pd(dppb)Cl₂]600mgを加え2
10 4時間反応させた。反応液を氷水に投入し、塩酸を加えて酸性にした後、生じた固体を濾過・水洗・乾燥後、ヘキサン/トルエン混合溶媒で再結晶することにより、4-n-ペンチル-4'-ベンジルオキシビフェニル9.0g(27.3mmol)を得た。

(iii) 4-n-ペンチル-4'-ヒドロキシビフェニルの合成

15 実施例24のステップ(ii)において、1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-ベンジルオキシベンゼンをステップ(ii)で合成した4-n-ペンチル-4'-ベンジルオキシビフェニルに代え、再結晶溶媒をトルエンに代える以外、実施例24のステップ(ii)と同様に水素化分解を行い4-n-ペンチル-4'-
20 ヒドロキシビフェニルを得た。

(iv) 4'-tert-ブトキシカルボニルオキシ-4-n-ペンチルビフェニルの合成

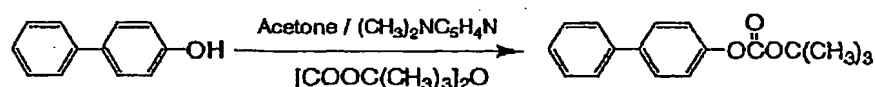
実施例2において、4-イソプロピルフェノールをステップ(iii)で合成した4-n-ペンチル-4'-ヒドロキシビフェニルに代える以外、実施例2と同様にして4'-tert-ブトキシカルボニル
25 オキシ-4-n-ペンチルビフェニルを得た。

¹H-NMR(CDCl₃)ppm: 0.93(t, 3H, CH₃), 1.30~1.43(m, 4H, CH₂), 1.55(s, 9H, tert-Bu), 1.55~1.75(m, 2H, CH₂), 2.6

5 (t, 2H, CH₂), 7.18~7.28 (m, 4H, C₆H₄), 7.46 (d, 2H, C₆H₄), 7.57 (d, 2H, C₆H₄).

実施例36: 1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-フェニルベンゼン(化合物36)の合成

5

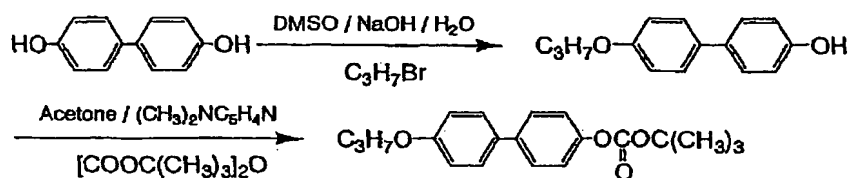


化合物 36

実施例2において、4-イソプロピルフェノールを4-フェニルフェノールにし、再結晶溶媒をメタノールからヘキサンに代える以外、実施例2と同様にして1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-フェニルベンゼンを得た。

10 ¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 1.55 (s, 18H, tert-Bu), 7.24 (d, 2H, C₆H₄), 7.30~7.39 (m, 1H, C₆H₅), 7.39~7.49 (m, 2H, C₆H₅), 7.52~7.63 (m, 4H, C₆H₄とC₆H₅).

15 実施例37: 4'-tert-ブトキシカルボニルオキシ-4-n-プロピルオキシビフェニル(化合物37)の合成



化合物 37

(i) 4-n-プロピルオキシ-4'-ヒドロキシビフェニルの合成

実施例27のステップ(i)において、4-(ベンジルオキシ)フェノールを4,4'-ビフェノールに代え、再結晶溶媒をメタノールからトルエンに代える以外、実施例27のステップ(i)と同様にして4-n-プロピルオキシ-4'-ヒドロキシビフェニルを得た。

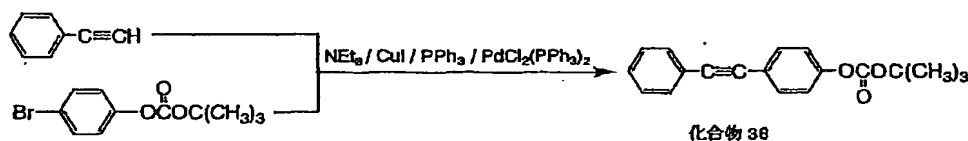
(ii) 4'-tert-ブトキシカルボニルオキシ-4-n-プロ

ピロキシビフェニルの合成

実施例 2 において、4-イソプロピルフェノールをステップ (i) で合成した 4-n-プロピルオキシ-4'-ヒドロキシビフェニルに代え、再結晶溶媒をメタノールからヘキサンに代える以外、実施例 2 と同様にして 4'-tert-ブトキシカルボニルオキシ-4-n-プロピルオキシビフェニルを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.07 (t, 3H, CH_3), 1.55 (s, 9H, tert-Bu), 1.78~1.935 (m, 2H, CH_2), 3.98 (t, 2H, OCH_2), 6.96 (d, 2H, C_6H_4), 7.21 (d, 2H, C_6H_4), 7.47 (d, 2H, C_6H_4), 7.53 (d, 2H, C_6H_4).

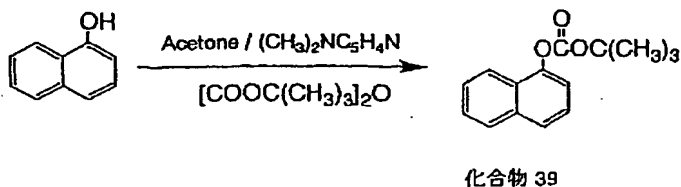
実施例 38: 1-[4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル]-2-フェニルアセチレン(化合物 38)の合成



実施例 31 のステップ (iii) において 4-n-プロピルフェニルアセチレンを、フェニルアセチレンに代える以外、実施例 31 のステップ (iii) と同様にして 1-[4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル]-2-フェニルアセチレンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.55 (s, 9H, tert-Bu), 7.16 (d, 2H, C_6H_4), 7.30~7.38 (m, 3H, C_6H_5), 7.49~7.57 (m, 4H, C_6H_4 と C_6H_5).

実施例 39: 1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ナフタレン(化合物 39)の合成

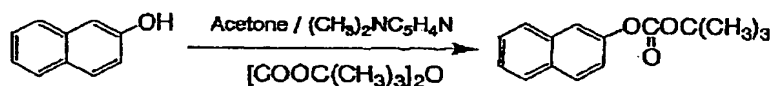


実施例 3 において、4-tert-ブチルフェノールを1-ナフトールに代える以外、実施例 3 と同様にして1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ナフタレンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.58 (s, 18H, tert-Bu), 7.32 (q, 1H, C_{10}H_7), 7.42~7.58 (m, 3H, C_{10}H_7), 7.74 (d, 1H, C_{10}H_7), 7.81~8.00 (m, 2H, C_{10}H_7).

実施例 40: 2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ナフタレン(化合物 40)の合成

10



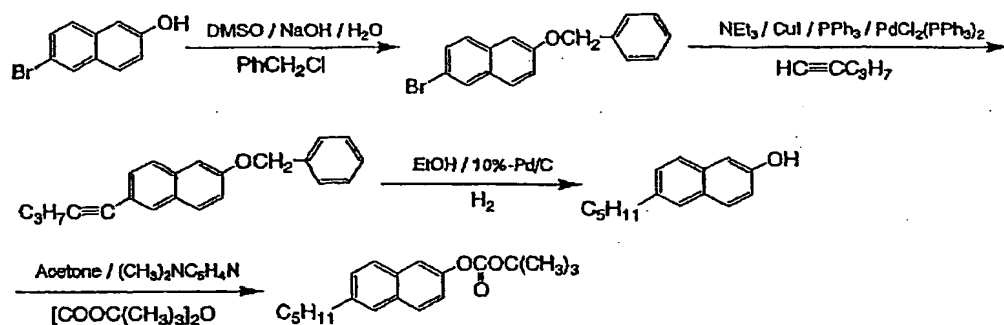
化合物 40

実施例 2 において、4-イソプロピルフェノールを2-ナフトールにし、再結晶溶媒をメタノールからヘキサンに代える以外、実施例 2 と同様にして2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ナフタレンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.58 (s, 18H, tert-Bu), 7.31 (q, 1H, C_{10}H_7), 7.41~7.52 (m, 2H, C_{10}H_7), 7.64 (d, 1H, C_{10}H_7), 7.77~7.88 (m, 3H, C_{10}H_7).

実施例 41: 6-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-2-n-ペンチルナフタレン(化合物 41)の合成

20



化合物 41

(i) 2-(ベンジルオキシ)-6-ブロモナフタレンの合成

実施例 27 のステップ (i) において、4-(ベンジルオキシ)フェノールを 6-ブロモ-2-ナフトールに、*n*-プロピルプロマイドをベンジルクロライドに、再結晶溶媒をエタノールにそれぞれ代
 5 える以外、実施例 27 のステップ (i) と同様にして 2-(ベンジルオキシ)-6-ブロモナフタレンを得た。

(ii) 2-(ベンジルオキシ)-6-(2-*n*-プロピルエチニル)ナフタレンの合成

10 実施例 31 のステップ (i) において、1-ブロモ-4-*n*-プロピルベンゼンをステップ (i) で合成した 2-(ベンジルオキシ)-6-ブロモナフタレンに代え、トリメチルシリルアセチレンを 1-*n*-ペンチンにそれぞれ代えて実施例 31 のステップ (i) と同様にして合成した後、エタノールにて再結晶することにより 2-(ベン
 15 ジルオキシ)-6-(2-*n*-プロピルエチニル)ナフタレンを得た。

(iii) 6-*n*-ペンチル-2-ナフトールの合成

実施例 24 のステップ (ii) において、1-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)-4-ベンジルオキシベンゼンをステップ
 20 (ii) で合成した 2-(ベンジルオキシ)-6-(2-*n*-プロピルエチニル)ナフタレンに、再結晶溶媒をヘキサンにそれぞれ代え

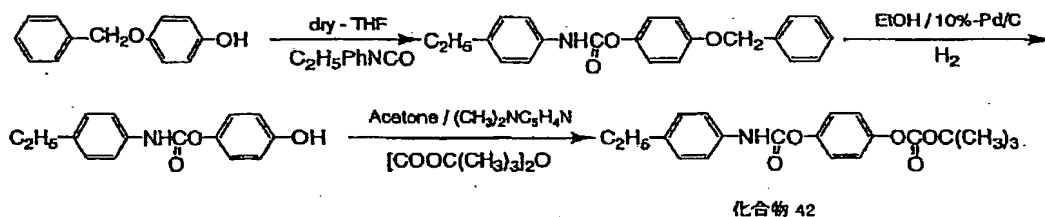
る以外、実施例 24 のステップ (ii) と同様に水素化分解を行い 6-n-ペンチル-2-ナフトールを得た。

(iv) 6-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-2-n-ペンチルナフタレンの合成

- 5 実施例 2 において、4-イソプロピルフェノールをステップ (iii) で合成した 6-n-ペンチル-2-ナフトールに代える以外、実施例 2 と同様にして 6-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-2-n-ペンチルナフタレンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.90 (t, 3H, CH_3),
 10 1.28~1.45 (m, 4H, CH_2), 1.57 (s, 9H, tert-Bu), 1.61~1.79 (m, 2H, CH_2), 2.76 (t, 2H, CH_2), 7.24~7.37 (m, 2H, C_{10}H_6), 7.59 (d, 2H, C_{10}H_6), 7.68~7.80 (q, 2H, C_{10}H_6).

- 15 実施例 42: 4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-N-(4-エチルフェニル)カーバメートの合成



(i) 4-(ベンジロキシフェニル)-N-(4-エチルフェニル)カーバメートの合成

- 20 4-(ベンジロキシ)フェノール 6.8 g (34.0 mmol) に乾燥テトラヒドロフラン (dry-THF) 50 ml を加え均一溶解させた。次にエチルフェニルイソシアネート ($\text{C}_2\text{H}_5\text{PhNCO}$) 5.0 g (34.0 mmol) を加え室温で 24 時間反応させた。反応溶液を氷水 1 L の中へ投入し、攪拌し得られた固体を濾過・乾燥後エタノールで再結晶することにより、4-(ベンジロ
- 25

キシフェニル) -N-(4-エチルフェニル) カーバメート 11.
3 g (32.6 mmol) を得た。

(ii) 4-(ヒドロキシフェニル) -N-(4-エチルフェニル)
カーバメートの合成

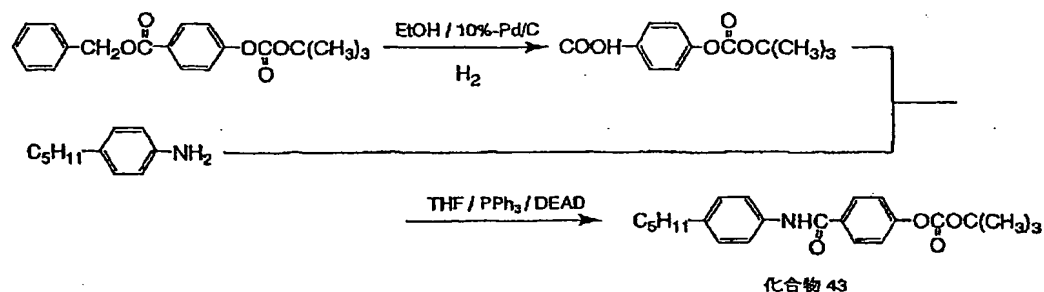
- 5 実施例 24 のステップ (ii) において、1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-ベンジルオキシベンゼンをステップ (i) で合成した 4-(ベンジルオキシフェニル) -N-(4-エチルフェニル) カーバメートに、再結晶溶媒をヘキサン/酢酸エチルの混合溶媒にそれぞれ代える以外、実施例 24 のステップ (ii) と同様
10 に水素化分解を行い 4-(ヒドロキシフェニル) -N-(4-エチルフェニル) カーバメートを得た。

(iii) 4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ) -N-(4-エチルフェニル) カーバメートの合成

- 実施例 2 において、4-イソプロピルフェノールをステップ (ii)
15 で合成した 4-(ヒドロキシフェニル) -N-(4-エチルフェニル) カーバメートに代える以外、実施例 2 と同様にして 4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ) -N-(4-エチルフェニル) カーバメートを得た。

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.24 (t, 3H, CH_3),
20 1.55 (s, 9H, tert-Bu), 2.63 (q, 2H, CH_2), 6.87 (s, 1H, NH), 7.14~7.21 (m, 6H, C_6H_4), 7.35 (d, 2H, C_6H_4).

実施例 43: 4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ) -N-(4'-n-ペンチル) ベンズアニリド(化合物 43)の合成



(i) 4-(tert-butoxycarbonyl)安息香酸の合成

実施例 24 のステップ (ii) において、1-(tert-butoxycarbonyl)-4-ベンジルオキシベンゼンを実施例 5 で合成した 1-(tert-butoxycarbonyl)-4-安息香酸ペンジルに代える以外、実施例 24 のステップ (ii) と同様に水素化分解を行い 4-(tert-butoxycarbonyl)安息香酸を得た。

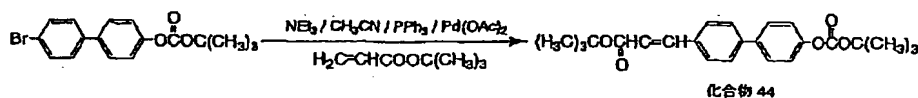
(ii) 4-(tert-butoxycarbonyl)-N-(4'-n-pentyl)ベンズアニリドの合成

10 実施例 24 のステップ (iii) において 4-n-プロピルオキシ安息香酸と 4-(tert-butoxycarbonyl)フェノールを、ステップ (i) で得られた 4-(tert-butoxycarbonyl)安息香酸と 4-n-ペンチルアニリンに代える以外、実施例 24 のステップ (iii) と同様にして 4-(tert-butoxycarbonyl)-N-(4'-n-pentyl)ベンズアニリドを
15 得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.90 (t, 3H, CH_3), 1.28~1.45 (m, 4H, CH_2), 1.57 (s, 9H, tert-Bu), 1.61~1.79 (m, 2H, CH_2), 2.76 (t, 2H, CH_2), 7.10 (d, 2H, C_6H_4), 7.23 (d, 2H, C_6H_4), 7.33 (d, 2H, C_6H_4), 8.24 (d, 2H, C_6H_4).
20

実施例 44: tert-ブチル-4-(4'-tert-ブトキ

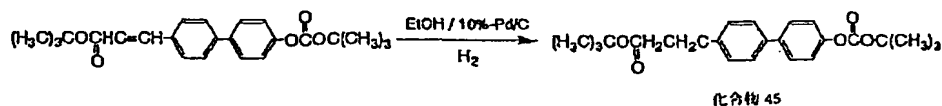
シカルボニルオキシフェニル) シンナメート(化合物 44)の合成



実施例 9 で合成した 4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ) - 4' - ブロモビフェニル 7.4 g (21.2 mmol) に、アクリル酸 tert-ブチル 2.85 g (22.2 mmol), トリエチルアミン 10 ml, アセトニトリル 30 ml, 酢酸パラジウム [Pd(OAc)₂] 50 mg (2.22 × 10⁻¹ mmol), トリフェニルホスフィン 116 mg (4.42 × 10⁻¹ mmol) を加え反応系中を Ar 置換した後、加熱還流下 24 時間反応させた。反応溶液を氷水 500 ml の中へ投入後攪拌しながら塩酸を添加し、攪拌し得られた固体を濾過・水洗・乾燥後、メタノールで再結晶することにより、tert-ブチル-4-(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) シンナメート 7.9 g (19.9 mmol) を得た。

¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 1.55 (s, 18H, tert-Bu), 6.40 (d, 1H, CH=CH), 7.26 (d, 4H, C₆H₄), 7.59 (d, 4H, C₆H₄), 7.61 (d, 1H, CH=CH)。

実施例 45: 4'-(tert-ブトキシカルボニルオキシ) - 4-(2-tert-ブトキシカルボニルエチル) ビフェニル(化合物 45)の合成

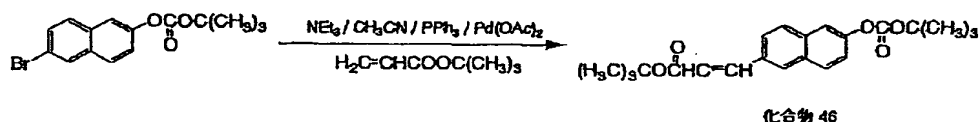


実施例 24 のステップ (ii) において、1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ) - 4-ベンジルオキシベンゼンを実施例 44

で合成した *tert*-ブチル-4-(4'-*tert*-ブトキシカルボニルオキシフェニル) シンナメートに代え、再結晶溶媒をヘキサンに代える以外、実施例 24 のステップ (ii) と同様の操作を行って水素化を行い 4'-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)-4-(2-*tert*-ブトキシカルボニルエチル) ビフェニルを得た。

実施例 46 : 2-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)-6-(2-*tert*-ブトキシカルボニルビニル) ナフタレン(化合物 46) の合成

10

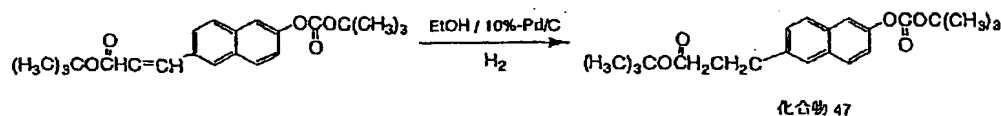


実施例 44 において、4-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)-4'-プロモビフェニルを実施例 12 で合成した 6-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)-2-プロモナフタレンに、再結晶溶媒をメタノールからエタノールに代える以外、実施例 44 と同様に 2-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)-6-(2-*tert*-ブトキシカルボニルビニル) ナフタレンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.55 (s, 18H, *tert*-Bu), 6.49 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.34 (d, 1H, C_{10}H_8), 7.60~7.91 (m, 6H, C_{10}H_8 と $\text{CH}=\text{CH}$).

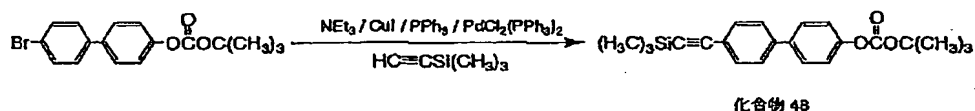
20

実施例 47 : 2-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)-6-(2-*tert*-ブトキシカルボニルエチル) ナフタレン(化合物 47) の合成



実施例 24 のステップ (ii) において、1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-ベンジルオキシベンゼンを実施例 46 で合成した 2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-6-(2-tert-ブトキシカルボニルビニル)ナフタレンに代え、再結
5 晶溶媒をヘキサンに代える以外、実施例 24 のステップ (ii) と同様の操作を行って水素化を行い 2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-6-(2-tert-ブトキシカルボニルエチル)ナフタレンを得た。

実施例 48 : 4'-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-
10 4-(2-トリメチルシリルエチニル)ビフェニル(化合物 48)の合成

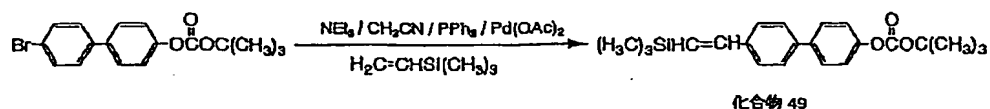


実施例 31 のステップ (i) において 1-ブromo-4-n-プロピルベンゼンを、実施例 9 で合成した 4-(tert-ブトキシカル
15 ボニルオキシ)-4'-ブromoビフェニルに代え実施例 31 のステップ (i) と同様にして合成した後、メタノールにて再結晶することにより 4'-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-(2-トリメチルシリルエチニル)ビフェニルを得た。

¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 0.28 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.55 (s, 9H, tert-Bu), 7.24 (d, 2H, C₆H₄), 7.47~7.60 (m, 6H, C₆H₄).

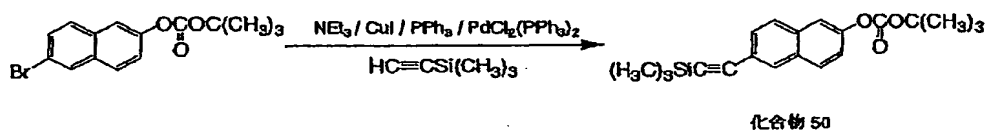
20

実施例 49 : 4'-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-
4-(2-トリメチルシリルビニル)ビフェニル(化合物 49)の合
成



実施例 44 において、アクリル酸 *tert*-ブチルをビニルトリメチルシランに代える以外、実施例 44 と同様にして 4'-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)-4-(2-トリメチルシリルビニル) ビフェニルを得た。

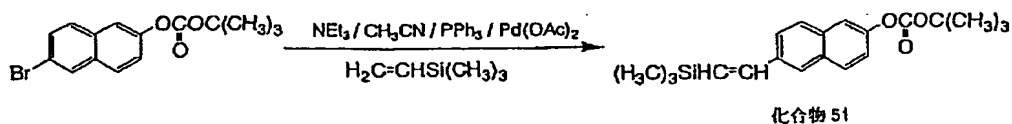
- 5 実施例 50 : 6-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)-2-(2-トリメチルシリルエチニル) ナフタレン(化合物 50)の合成



- 実施例 31 のステップ (i) において 1-ブromo-4-*n*-プロピルベンゼンを、実施例 12 で合成した 6-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)-2-ブromonaphthalene に代え実施例 31 のステップ (i) と同様にして合成した後、メタノールにて再結晶することにより 6-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)-2-(2-トリメチルシリルエチニル) ナフタレンを得た。

- 15 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.29 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.57 (s, 9H, *tert*-Bu), 7.31 (d, 1H, C_{10}H_6), 7.51 (d, 1H, C_{10}H_6), 7.60 (d, 1H, C_{10}H_6), 7.75 (q, 2H, C_{10}H_6), 7.79 (s, 1H, C_{10}H_6).

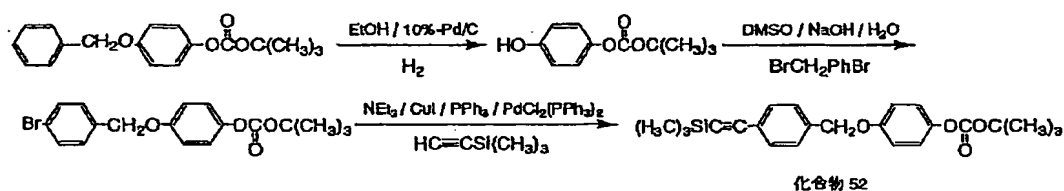
- 20 実施例 51 : 6-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)-2-(2-トリメチルシリルビニル) ナフタレン(化合物 51)の合成



実施例 44 において、アクリル酸 *tert*-ブチルをビニルトリメチルシランに代える以外、実施例 44 と同様にして 6-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)-2-(2-トリメチルシリルビニル)ナフタレンを得た。

- 5 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.29 (s, 9H, Si(CH_3)₃), 1.58 (s, 18H, *tert*-Bu), 6.60 (d, 1H, CH=CH), 7.02 (d, 1H, CH=CH), 7.29 (d, 1H, C_{10}H_6), 7.56~7.87 (m, 5H, C_{10}H_6).

実施例 52: 4-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル-4-(2-トリメチルシリルエチニル)ベンジルエーテル(化合物 52)の合成



(i) 4'-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル-4-プロモベンジルエーテルの合成

- 15 実施例 27 のステップ (i) において、4-(ベンジルオキシ)フェノールを実施例 24 のステップ (ii) で合成した 4-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)フェノールに、*n*-プロピルブロマイドを *p*-プロモベンジルブロマイドに代える以外、実施例 27 のステップ (i) と同様にして 4'-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル-4-プロモベンジルエーテルを得た。

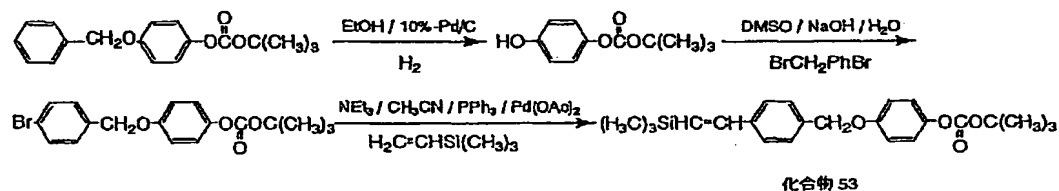
(ii) 4-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル-4-(2-トリメチルシリルエチニル)ベンジルエーテルの合成

- 25 実施例 31 のステップ (i) において 1-プロモ-4-*n*-プロピルベンゼンを、ステップ (i) で合成した 4'-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル-4-プロモベンジルエーテルに代

える以外は実施例 31 のステップ (i) と同様にして合成した後、ヘキサンにて再結晶することにより 4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル-4-(2-トリメチルシリルエチニル)ベンジルエーテルを得た。

- 5 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.27 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.55 (s, 9H, tert-Bu), 5.04 (s, 2H, OCH_2), 6.92 (d, 2H, C_6H_4), 7.08 (d, 2H, C_6H_4), 7.34 (d, 2H, C_6H_4), 7.48 (d, 2H, C_6H_4).

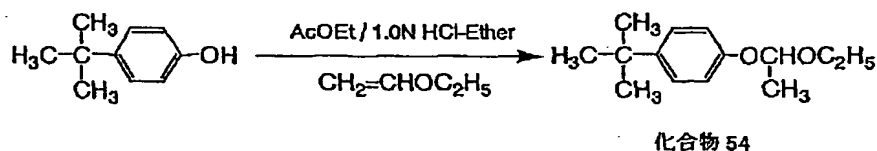
- 10 実施例 53: 4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル-4-(2-トリメチルシリルビニル)ベンジルエーテル(化合物 53)の合成



- 実施例 44において、4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)シ-4'-プロモビフェニルを実施例 52 のステップ (i) で合成した 4'-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル-4-プロモベンジルエーテルに、アクリル酸 tert-ブチルをビニルトリメチルシランに代える以外、実施例 44 と同様にして 4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル-4-(2-トリメチルシリルビニル)ベンジルエーテルを得た。

- 20 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.17 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.55 (s, 18H, tert-Bu), 5.05 (s, 2H, OCH_2), 6.48 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.87 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.93 (d, 2H, C_6H_4), 7.07 (d, 2H, C_6H_4), 7.32~7.49 (m, 4H, C_6H_4).

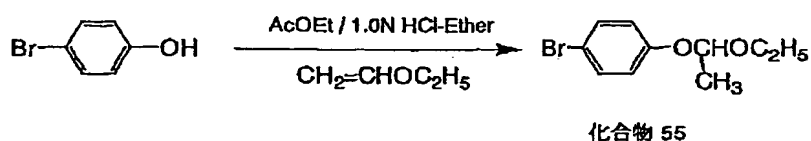
実施例 54 : 1-(1-エトキシ)エトキシ-4-(tert-ブチル)ベンゼン(化合物 54)の合成



実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールを 4-tert-ブチルフェノールに代える以外、実施例 1 と同様にして 1-(1-エトキシ)エトキシ-4-(tert-ブチル)ベンゼンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.24 (t, 3H, 末端 CH_3), 1.30 (s, 9H, tert-Bu), 1.49 (d, 3H, 分岐 CH_3), 3.49~3.63 (m, 1H, OCH_2), 3.74~3.89 (m, 1H, OCH_2), 5.35 (q, 1H, 分岐 OCH), 6.92 (d, 2H, C_6H_4), 7.28 (d, 2H, C_6H_4)。

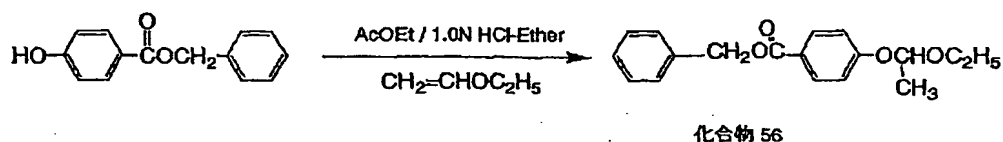
実施例 55 : 1-(1-エトキシ)エトキシ-4-ブロモベンゼン(化合物 55)の合成



実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールを 4-ブロモフェノールに代える以外、実施例 1 と同様にして 1-(1-エトキシ)エトキシ-4-ブロモベンゼンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.19 (t, 3H, 末端 CH_3), 1.49 (d, 3H, 分岐 CH_3), 3.49~3.62 (m, 1H, OCH_2), 3.70~3.85 (m, 1H, OCH_2), 5.36 (q, 1H, 分岐 OCH), 6.89 (d, 2H, C_6H_4), 7.37 (d, 2H, C_6H_4)。

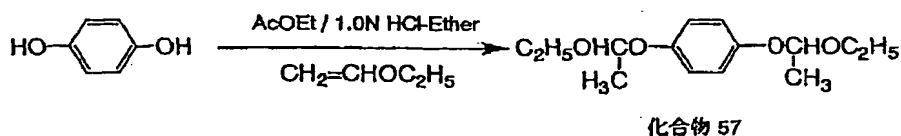
実施例 56 : 1-(1-エトキシ)エトキシ-4-安息香酸ベンジルエステル(化合物 56)の合成



実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールを 4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステルに代える以外、実施例 1 と同様にして 1-(1-エトキシ)エトキシ-4-安息香酸ベンジルエステルを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.19 (t, 3H, 末端 CH_3), 1.53 (d, 3H, 分岐 CH_3), 3.45~3.60 (m, 1H, OCH_2), 3.69~3.82 (m, 1H, OCH_2), 5.35 (s, 2H, OCH_2), 5.49 (q, 1H, 分岐 OCH), 7.02 (d, 2H, C_6H_4), 7.29~7.49 (m, 5H, C_6H_5), 8.02 (d, 2H, C_6H_4).

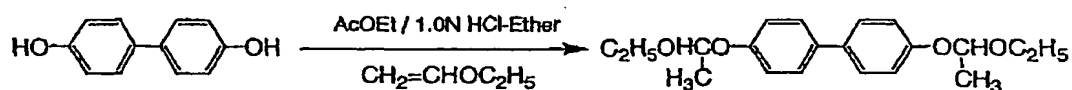
実施例 57 : 1,4-ジ[(1-エトキシ)エトキシ]ベンゼン(化合物 57)の合成



実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールをヒドロキノンに代える以外、実施例 1 と同様にして 1,4-ジ[(1-エトキシ)エトキシ]ベンゼンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.20 (t, 6H, 末端 CH_3), 1.48 (d, 6H, 分岐 CH_3), 3.49~3.62 (m, 2H, OCH_2), 3.73~3.90 (m, 2H, OCH_2), 5.28 (q, 2H, 分岐 OCH), 6.93 (s, 4H, C_6H_4).

実施例 58 : 4, 4' -ジ [(1-エトキシ) エトキシ] ビフェニル (化合物 58) の合成

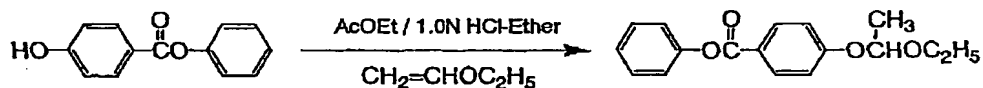


化合物 58

実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールを 4, 4' -ビフェノールに代える以外、実施例 1 と同様にして 4, 4' -ジ [(1-エトキシ) エトキシ] ビフェニルを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1. 21 (t, 6H, 末端 CH_3), 1. 53 (d, 6H, 分岐 CH_3), 3. 50 ~ 3. 69 (m, 2H, OCH_2), 3. 76 ~ 3. 91 (m, 2H, OCH_2), 5. 42 (q, 2H, 分岐 OCH), 7. 04 (d, 4H, C_6H_4), 7. 46 (d, 4H, C_6H_4).

実施例 59 : 1 - (1-エトキシ) エトキシ - 4 - 安息香酸フェニルエステル (化合物 59) の合成

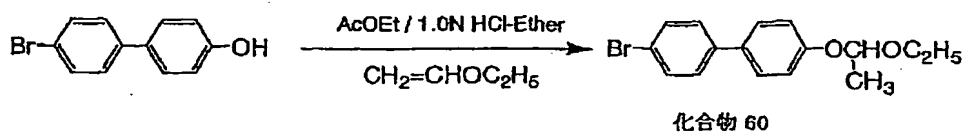


化合物 59

実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールを 4-ヒドロキシ安息香酸フェニルエステルに代える以外、実施例 1 と同様にして 1 - (1-エトキシ) エトキシ - 4 - 安息香酸フェニルエステルを得た。

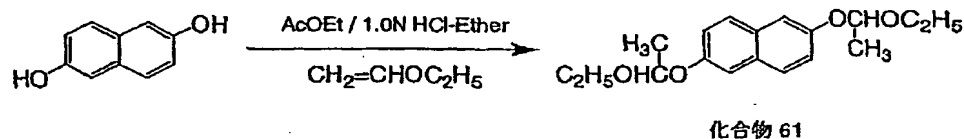
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1. 20 (t, 3H, 末端 CH_3), 1. 56 (d, 3H, 分岐 CH_3), 3. 49 ~ 3. 67 (m, 1H, OCH_2), 3. 70 ~ 3. 89 (m, 1H, OCH_2), 5. 52 (q, 1H, 分岐 OCH), 7. 08 (d, 2H, C_6H_4), 7. 14 ~ 7. 32 (m, 3H, C_6H_5), 7. 42 (t, 2H, C_6H_4), 8. 15 (d, 2H, C_6H_5).

実施例 60 : 4-(1-エトキシ)エトキシ-4'-プロモビフェニル(化合物 60)の合成



実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールを 4-ブromo-4'-ヒドロキシビフェニルに代える以外、実施例 1 と同様にして 4-(1-エトキシ)エトキシ-4'-プロモビフェニルを得た。
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.20 (t, 3H, 末端 CH_3), 1.48 (d, 3H, 分岐 CH_3), 3.49~3.62 (m, 1H, OCH_2), 3.73~3.90 (m, 1H, OCH_2), 5.28 (q, 1H, 分岐 OCH), 7.25 (d, 2H, C_6H_4), 7.43 (d, 2H, C_6H_4), 7.50~7.60 (m, 4H, C_6H_4)。

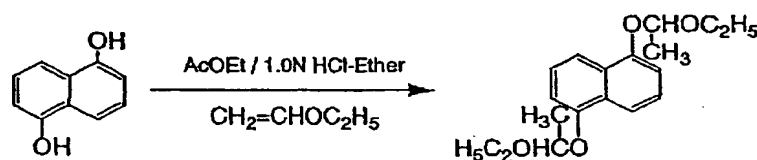
実施例 61 : 2, 6-ジ[(1-エトキシ)エトキシ]ナフタレン(化合物 61)の合成



実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールを 2, 6-ジヒドロキシナフタレンに代える以外、実施例 1 と同様にして 2, 6-ジ[(1-エトキシ)エトキシ]ナフタレンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.21 (t, 6H, 末端 CH_3), 1.63 (d, 6H, 分岐 CH_3), 3.49~3.68 (m, 2H, OCH_2), 3.78~3.93 (m, 2H, OCH_2), 5.60 (q, 2H, 分岐 OCH), 7.35 (d, 2H, C_{10}H_6), 7.67 (d, 2H, C_{10}H_6), 7.83 (d, 2H, C_{10}H_6)。

実施例 62 : 1, 5-ジ [(1-エトキシ) エトキシ] ナフタレン
(化合物 62) の合成

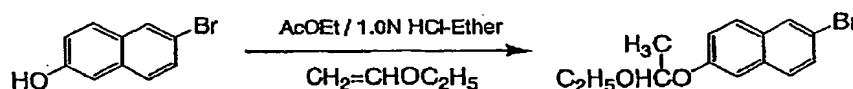


化合物 62

実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールを 1, 5-ジヒドロキシナフタレンに代える以外、実施例 1 と同様にして 1, 5-ジ [(1-エトキシ) エトキシ] ナフタレンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1. 21 (t, 6H, 末端 CH_3), 1. 63 (d, 6H, 分岐 CH_3), 3. 49 ~ 3. 68 (m, 2H, OCH_2), 3. 78 ~ 3. 93 (m, 2H, OCH_2), 5. 60 (q, 2H, 分岐 OCH), 7. 03 (d, 2H, C_{10}H_6), 7. 37 (t, 2H, C_{10}H_6), 7. 92 (d, 2H, C_{10}H_6).

実施例 63 : 2- [(1-エトキシ) エトキシ] -6-ブロモナフタレン (化合物 63) の合成



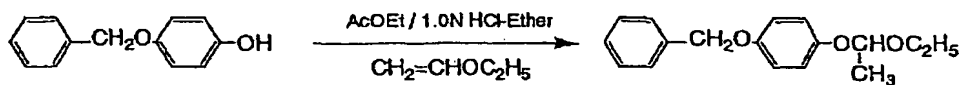
化合物 63

実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールを 6-ブロモ-2-ナフトールに代える以外、実施例 1 と同様にして 2- [(1-エトキシ) エトキシ] -6-ブロモナフタレンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1. 20 (t, 3H, 末端 CH_3), 1. 57 (d, 3H, 分岐 CH_3), 3. 50 ~ 3. 69 (m, 1H, OCH_2), 3. 73 ~ 3. 90 (m, 1H, OCH_2), 5. 55 (q, 1H, 分岐 OCH), 7. 18 ~ 7. 32 (m, 2H, C_{10}H_6), 7. 49 (d, 1H, C_{10}H_6), 7. 55 ~ 7. 70 (q,

2 H, $C_{10}H_8$), 7.92 (d, 1 H, $C_{10}H_8$).

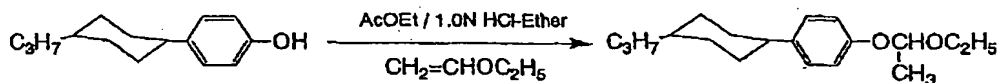
実施例 64: 1-[(1-エトキシ)エトキシ]-4-ベンジルオキシベンゼン(化合物 64)の合成



化合物 64

- 5 実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールを 4-(ベンジルオキシ)フェノールに、シリカゲルカラムクロマトグラフィーの溶出液をヘキサンからトルエンに代える以外、実施例 1 と同様にして 1-[(1-エトキシ)エトキシ]-4-ベンジルオキシベンゼンを得た。
- 10 1H -NMR ($CDCl_3$) ppm: 1.20 (t, 3 H, 末端 CH_3), 1.46 (d, 3 H, 分岐 CH_3), 3.48~3.63 (m, 1 H, OCH_2), 3.72~3.90 (m, 1 H, OCH_2), 5.01 (s, 2 H, OCH_2), 5.26 (q, 1 H, 分岐 OCH), 6.85~6.98 (m, 4 H, C_6H_4 と C_6H_5), 7.28~7.46 (m, 5 H, C_6H_4 と C_6H_5).
- 15

実施例 65: 1-[(1-エトキシ)エトキシ]-4-(trans-4'-n-プロピルシクロヘキシル)ベンゼン(化合物 65)の合成

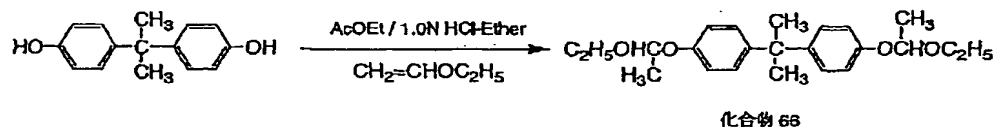


化合物 65

- 20 実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールを p-(trans-4'-n-プロピルシクロヘキシル)フェノールに代える以外、実施例 1 と同様にして 1-[(1-エトキシ)エトキシ]-4-(trans-4'-n-プロピルシクロヘキシル)ベンゼンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.90 (t, 3H, CH_3), 0.95~1.52 (m, 9H, C_2H_4 と C_6H_{10}), 1.20 (t, 3H, 末端 CH_3), 1.49 (d, 3H, 分岐 CH_3), 1.79~1.94 (m, 4H, C_6H_{10}), 2.35~2.50 (m, 1H, C_6H_{10}), 3.49~3.62 (m, 1H, OCH_2), 3.72~3.90 (m, 1H, OCH_2), 5.33 (q, 1H, 分岐 OCH), 6.91 (d, 2H, C_6H_4), 7.11 (d, 2H, C_6H_4).

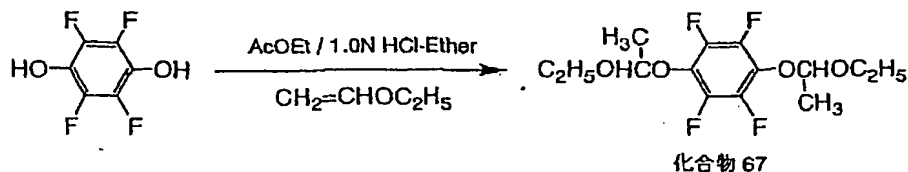
実施例 66: 2, 2-ビス{4-[(1-エトキシ)エトキシ]フェニル}プロパン(化合物 66)の合成



実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールをビスフェノール A に代える以外、実施例 1 と同様にして 2, 2-ビス{4-[(1-エトキシ)エトキシ]フェニル}プロパンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.20 (t, 6H, 末端 CH_3), 1.48 (d, 6H, 分岐 CH_3), 1.63 (s, 6H, CH_3), 3.47~3.62 (m, 2H, OCH_2), 3.72~3.89 (m, 2H, OCH_2), 5.35 (q, 2H, 分岐 OCH), 6.88 (d, 4H, C_6H_4), 7.13 (d, 4H, C_6H_4).

実施例 67: 1, 4-ジ[(1-エトキシ)エトキシ]-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼン(化合物 67)の合成



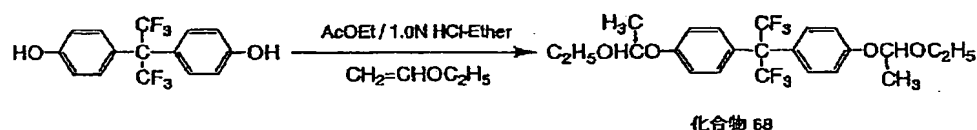
実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールを 2, 3, 5,

6-(テトラフルオロ)ハイドロキノンに代える以外、実施例1と同様にして1,4-ジ[(1-エトキシ)エトキシ]-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.21 (t, 6H, 末端 CH_3), 1.50 (d, 6H, 分岐 CH_3), 3.60~3.78 (m, 2H, OCH_2), 3.88~4.03 (m, 2H, OCH_2), 5.30 (s, 2H, OCH_2).

実施例68: 2,2-ビス{4-[(1-エトキシ)エトキシ]フェニル}ヘキサフルオロプロパン(化合物68)の合成

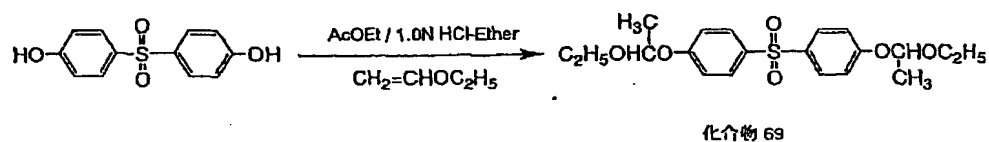
10



実施例1において、4-イソプロピルフェノールを2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンに代える以外、実施例1と同様にして2,2-ビス{4-[(1-エトキシ)エトキシ]フェニル}ヘキサフルオロプロパンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.25 (t, 6H, 末端 CH_3), 1.52 (d, 6H, 分岐 CH_3), 3.50~3.65 (m, 2H, OCH_2), 3.71~3.88 (m, 2H, OCH_2), 5.42 (q, 2H, 分岐 OCH), 6.96 (d, 4H, C_6H_4), 7.29 (d, 4H, C_6H_4).

20 実施例69: ビス[4-(1-エトキシ)エトキシフェニル]スルホン(化合物69)の合成

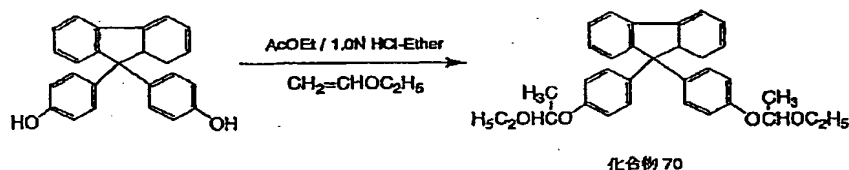


実施例1において、4-イソプロピルフェノールをビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンに、シリカゲルカラムクロマトグラ

フィーの溶出液をヘキサンからトルエンに代える以外、実施例1と同様にしてビス[4-(1-エトキシ)エトキシフェニル]スルホンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.19 (t, 6H, 末端 CH_3), 1.50 (d, 6H, 分岐 CH_3), 3.42~3.60 (m, 2H, OCH_2), 3.67~3.80 (m, 2H, OCH_2), 5.45 (q, 2H, 分岐 OCH), 7.05 (d, 4H, C_6H_4), 7.84 (d, 4H, C_6H_4).

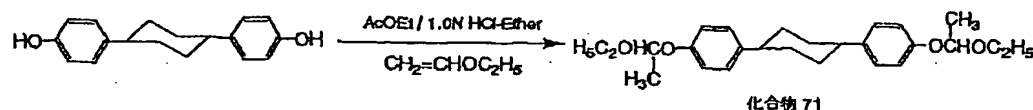
実施例70: 9,9-ビス{4-[(1-エトキシ)エトキシ]フェニル}フルオレン(化合物70)の合成



実施例1において、4-イソプロピルフェノールを9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンに、シリカゲルカラムクロマトグラフィーの溶出液をヘキサンからトルエンに代える以外、実施例1と同様にして9,9-ビス{4-[(1-エトキシ)エトキシ]フェニル}フルオレンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.19 (t, 6H, 末端 CH_3), 1.47 (d, 6H, 分岐 CH_3), 3.42~3.59 (m, 2H, OCH_2), 3.70~3.84 (m, 2H, OCH_2), 5.30 (q, 2H, 分岐 OCH), 6.82 (d, 4H, C_6H_4), 7.09 (d, 4H, C_6H_4), 7.21~7.41 (m, 6H, C_{13}H_8), 7.75 (d, 2H, C_{13}H_8).

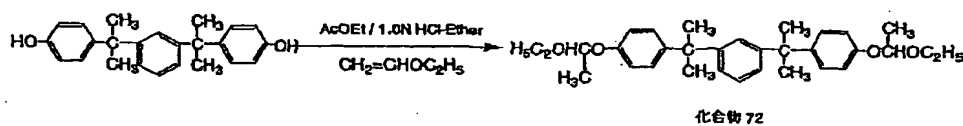
実施例71: 4,4'-シクロヘキシリデン-ビス{1,1'-[(1-エトキシ)エトキシ]フェニル}(化合物71)の合成



実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールを 4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノールに代える以外、実施例 1 と同様に
 して 4, 4'-シクロヘキシリデン-ビス {1, 1'-[(1-エト
 5 キシ) エトキシ] フェニル} を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1. 21 (t, 6H, 末端 CH_3), 1. 20~1. 39 (m, 2H, C_6H_{10}), 1. 49 (d, 6H, 分岐 CH_3), 1. 40~1. 67 (m, 4H, C_6H_{10}),
 2. 19~2. 30 (m, 4H, C_6H_{10}), 3. 48~3. 62 (m,
 10 2H, OCH_2), 3. 70~3. 89 (m, 2H, OCH_2), 5.
 33 (q, 2H, 分岐 OCH), 6. 88 (d, 4H, C_6H_4), 7.
 15 (d, 4H, C_6H_4).

実施例 72: 4, 4'-(1, 3-フェニレンジイソプロピリデ
 ン)-ビス {1, 1'-[(1-エトキシ) エトキシ] フェニル} (化
 15 合物 72) の合成

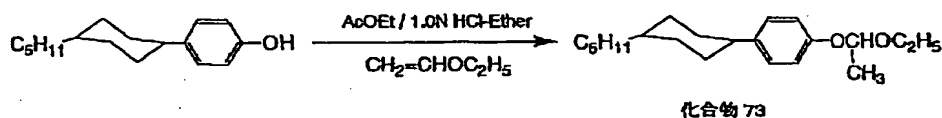


実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールを 4, 4'-(1,
 3-フェニレンジイソプロピリデン)ビスフェノールに代える以外、
 実施例 1 と同様にして 4, 4'-(1, 3-フェニレンジイソプロ
 20 ピリデン)-ビス {1, 1'-[(1-エトキシ) エトキシ] フェニ
 ル} を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1..20 (t, 6H, 末端 CH_3), 1. 49 (d, 6H, 分岐 CH_3), 1. 61 (s, 12H, C_6H_3), 3. 48~3. 63 (m, 2H, OCH_2), 3. 70~3.

8.9 (m, 2H, OCH₂), 5.35 (q, 2H, 分歧OCH), 6.86 (d, 4H, C₆H₄), 6.97~7.20 (m, 8H, C₆H₄)。

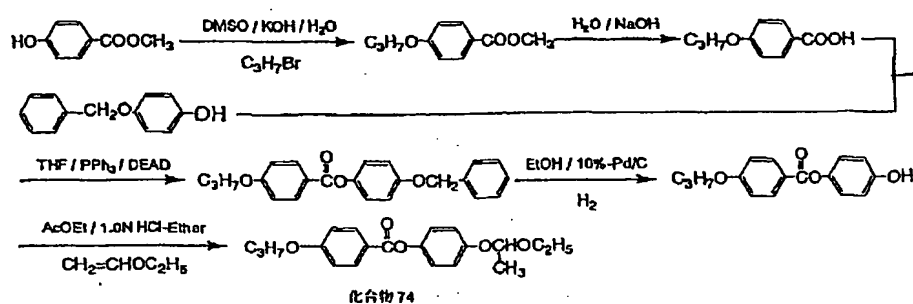
実施例 73 : 1 - [(1 - エトキシ) エトキシ] - 4 - (trans - 4' - n - ペンチルシクロヘキシル) ベンゼン (化合物 73) の合成



実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールを p-(trans-4-n-ペンチルシクロヘキシル)フェノールに代える以外、実施例 1 と同様にして 1-[(1-エトキシ)エトキシ]-4-(trans-4'-n-ペンチルシクロヘキシル)ベンゼンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.90 (t, 3H, CH_3), 1.20 (t, 3H, 末端 CH_3), 0.95~1.50 (m, 13H, C_4H_8 と C_6H_{10}), 1.49 (d, 3H, 分岐 CH_3), 1.79~1.94 (m, 4H, C_6H_{10}), 2.32~2.49 (m, 1H, C_6H_{10}), 3.48~3.62 (m, 1H, OCH_2), 3.71~3.89 (m, 1H, OCH_2), 5.35 (q, 1H, 分岐 OCH), 6.91 (d, 2H, C_6H_4), 7.11 (d, 2H, C_6H_4).

実施例 74: 4-[(1-エトキシ)エトキシフェニル]-4'-
20 (n-プロピルオキシ)ベンゾエート(化合物 74)の合成



(i) 4-ベンジルオキシフェニル-4'-(n-プロピルオキシ)ベンゾエートの合成

実施例24のステップ(iii)において、4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェノールを4-(ベンジルオキシ)フェノールに代え、再結晶溶媒をメタノールからエタノールに代える以外、
5 実施例24のステップ(iii)と同様にして4-ベンジルオキシフェニル-4'-(n-プロピルオキシ)ベンゾエートを得た。

(ii) 4-ヒドロキシフェニル-4'-(n-プロピルオキシ)ベンゾエートの合成

10 実施例24のステップ(ii)において、1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-ベンジルオキシベンゼンをステップ(i)で合成した4-ベンジルオキシフェニル-4'-(n-プロピルオキシ)ベンゾエートに代え、再結晶溶媒をトルエンに代える以外、
15 実施例24のステップ(ii)と同様にして4-ヒドロキシフェニル-4'-(n-プロピルオキシ)ベンゾエートを得た。

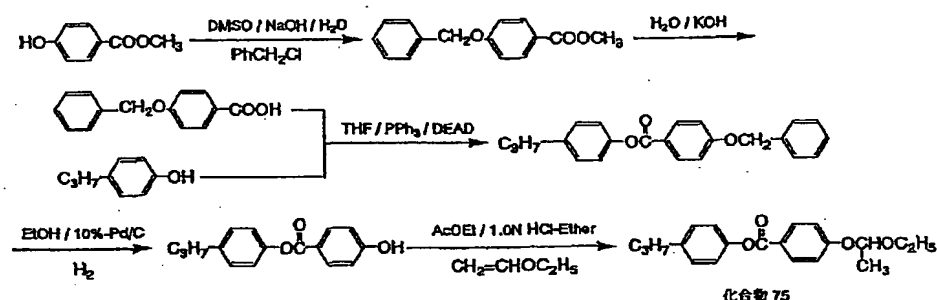
(iii) 4-[(1-エトキシ)エトキシフェニル]-4'-(n-プロピルオキシ)ベンゾエートの合成

実施例1において、4-イソプロピルフェノールをステップ(ii)で合成した4-ヒドロキシフェニル-4'-(n-プロピルオキシ)ベンゾエートに、シリカゲルカラムクロマトグラフィーの溶出液を
20 ヘキサンからトルエンに代え、実施例1と同様にして合成した後、ヘキサンで再結晶化することにより4-[(1-エトキシ)エトキシフェニル]-4'-(n-プロピルオキシ)ベンゾエートを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.08 (t, 3H, CH_3),
25 1.21 (t, 3H, 末端 CH_3), 1.51 (d, 3H, 分岐 CH_3), 1.78~1.97 (m, 2H, CH_2), 3.50~3.67 (m, 1H, OCH_2), 3.73~3.90 (m, 1H, OCH_2), 4.01 (t, 2H, OCH_2), 5.38 (q, 1H, 分岐 OCH), 6.97 (d, 2H, C_6H_4), 7.03 (d, 2H, C_6H_4),

7. 11 (d, 2H, C₆H₄), 8. 12 (d, 2H, C₆H₄).

実施例 75: 4-*n*-プロピルフェニル-4'-[(1-エトキシ)エトキシ]ベンゾエート(化合物 75)の合成



5 (i) 4-(ベンジルオキシ)安息香酸の合成

実施例 24 のステップ (i) において、水酸化カリウム水溶液を水酸化ナトリウム水溶液に、*n*-プロピルプロマイドをベンジルクロライドに、水酸化ナトリウム水溶液を水酸化カリウム水溶液にそれぞれ代えて、実施例 24 のステップ (i) と同様にして 4-(ベンジ

10 ルオキシ)安息香酸を得た。

(ii) 4'-*n*-プロピルフェニル-4-(ベンジルオキシ)ベンゾエートの合成

実施例 24 のステップ (iii) において 4-*n*-プロピルオキシ安息香酸と 4-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)フェノールを、ステップ (i) で得られた 4-(ベンジルオキシ)安息香酸と 4-*n*-プロピルフェノールに代え、再結晶溶媒をメタノールからエタノールにそれぞれ代える以外、実施例 24 のステップ (iii) と同様にして 4'-*n*-プロピルフェニル-4-(ベンジルオキシ)ベンゾエートを得た。

20 (iii) 4-*n*-プロピルフェニル-4'-ヒドロキシベンゾエートの合成

実施例 24 のステップ (ii) において、1-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)-4-ベンジルオキシルベンゼンをステップ

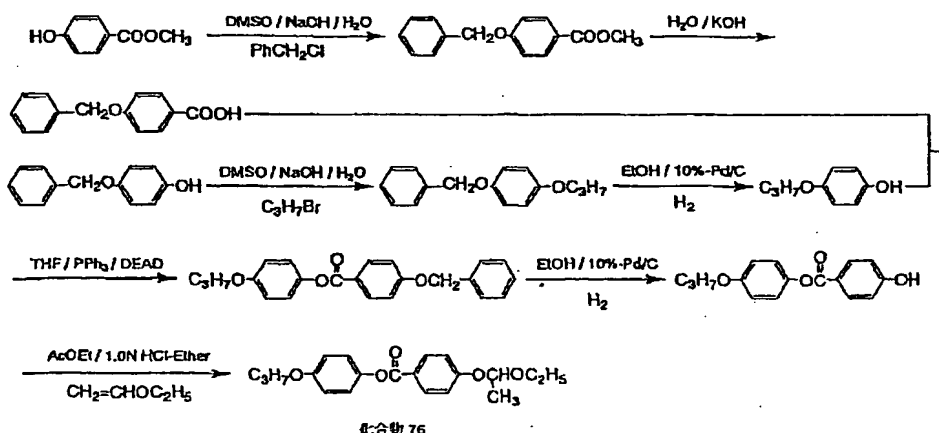
(ii) で合成した 4'-n-プロピルフェニル-4-(ベンジルオキシ)ベンゾエートに代え、再結晶溶媒をトルエンに代える以外、実施例 24 のステップ (ii) と同様にして 4-n-プロピルフェニル-4'-ヒドロキシベンゾエートを得た。

5 (iv) 4-n-プロピルフェニル-4'-[(1-エトキシ)エトキシ]ベンゾエートの合成

実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールをステップ (iii) で合成した 4-n-プロピルフェニル-4'-ヒドロキシベンゾエートに、シリカゲルカラムクロマトグラフィーの溶出液をヘキサンからトルエンに代え、実施例 1 と同様にして 4-n-プロピルフェニル-4'-[(1-エトキシ)エトキシ]ベンゾエートを得た。

¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 0.98 (t, 3H, CH₃), 1.21 (t, 3H, 末端 CH₃), 1.56 (d, 3H, 分岐 CH₃), 1.59~1.78 (m, 2H, CH₂), 2.60 (t, 2H, CH₂), 3.49~3.64 (m, 1H, OCH₂), 3.71~3.89 (m, 1H, OCH₂), 5.53 (q, 1H, 分岐 OCH), 7.15~7.24 (m, 4H, C₆H₄), 7.22 (d, 2H, C₆H₄), 8.14 (d, 2H, C₆H₄).

20 実施例 76: 4-n-プロピルオキシフェニル-4'-[(1-エトキシ)エトキシ]ベンゾエート(化合物 76)の合成



(i) 4'-n-プロピルオキシフェニル-4-(ベンジルオキシ)ベンゾエートの合成

実施例24のステップ(iii)において4-n-プロピルオキシ安息香酸と4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェノールを、実施例75のステップ(i)で得られた4-(ベンジルオキシ)安息香酸と実施例27のステップ(ii)で得られた4-n-プロピルオキシフェノールに代え、再結晶溶媒をメタノールからエタノールにそれぞれ代える以外、実施例24のステップ(iii)と同様にして4'-n-プロピルオキシフェニル-4-(ベンジルオキシ)ベンゾエートを得た。

(ii) 4-n-プロピルオキシフェニル-4'-ヒドロキシベンゾエートの合成

実施例24のステップ(ii)において、1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-ベンジルオキシベンゼンをステップ(i)で合成した4'-n-プロピルオキシフェニル-4-(ベンジルオキシ)ベンゾエートに代え、再結晶溶媒をトルエンに代える以外、実施例24のステップ(ii)と同様にして4-n-プロピルオキシフェニル-4'-ヒドロキシベンゾエートを得た。

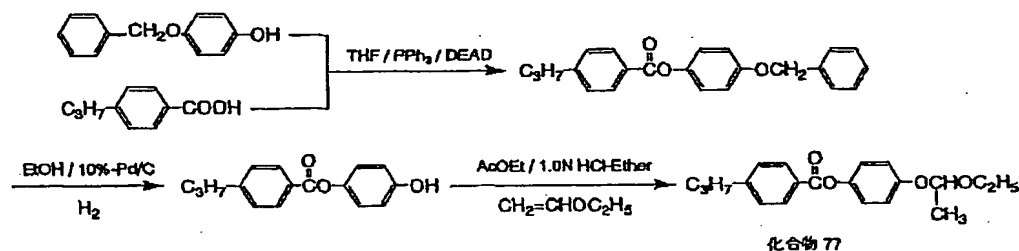
(iii) 4-n-プロピルオキシフェニル-4'-[(1-エトキシ)エトキシ]ベンゾエートの合成

実施例1において、4-イソプロピルフェノールをステップ(ii)で合成した4-n-プロピルオキシフェニル-4'-ヒドロキシベンゾエートに、シリカゲルカラムクロマトグラフィーの溶出液をヘキサンからトルエンに代え、実施例1と同様にして4-n-プロピルオキシフェニル-4'-[(1-エトキシ)エトキシ]ベンゾエートを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.98 (t, 3H, CH_3), 1.21 (t, 3H, 末端 CH_3), 1.56 (d, 3H, 分岐 CH_3), 1.59~1.78 (m, 2H, CH_2), 3.49~3.64

(m, 1H, OCH₂), 3.71~3.89 (m, 1H, OCH₂), 4.01 (t, 2H, OCH₂), 5.53 (q, 1H, 分岐OCH), 7.15~7.24 (m, 4H, C₆H₄), 7.22 (d, 2H, C₆H₄), 8.14 (d, 2H, C₆H₄).

- 5 実施例 77: 4-[(1-エトキシ)エトキシフェニル]-4'-n-プロピルベンゾエートの合成(化合物 77)



(i) 4-ベンジルオキシ-4'-n-プロピルフェニルベンゾエートの合成

- 10 実施例 24 のステップ (iii) において、4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェノールを4-(ベンジルオキシ)フェノールに代え、再結晶溶媒をメタノールからエタノールに代える以外、実施例 24 のステップ (iii) と同様にして4-ベンジルオキシ-4'-n-プロピルフェニルベンゾエートを得た。
- 15 (ii) 4-ヒドロキシフェニル-4'-n-プロピルベンゾエートの合成

実施例 24 のステップ (ii) において、1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-ベンジルオキシベンゼンをステップ(i)で合成した4-ベンジルオキシ-4'-n-プロピルフェニルベンゾエートに代え、再結晶溶媒をトルエンに代える以外、実施例 24 のステップ (ii) と同様にして4-ヒドロキシフェニル-4'-n-プロピルベンゾエートを得た。

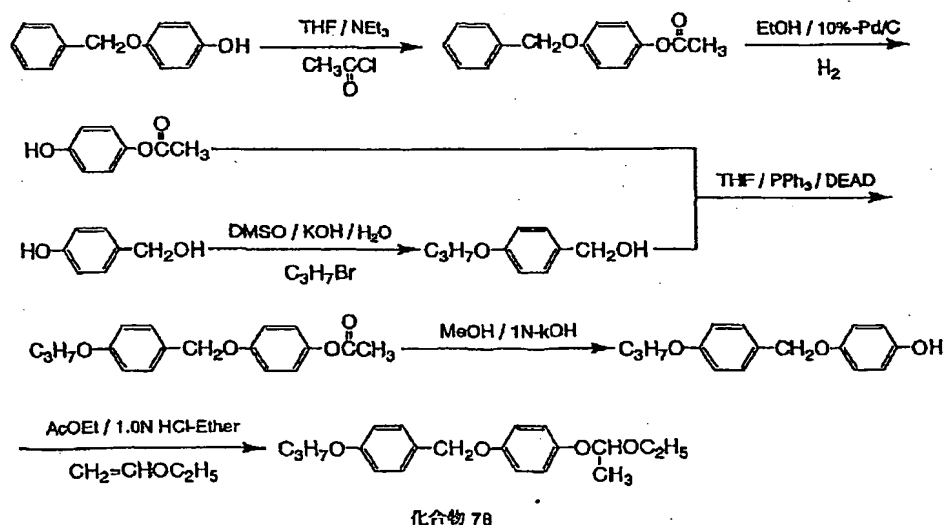
(iii) 4-[(1-エトキシ)エトキシフェニル]-4'-n-プロ

ロピルベンゾエートの合成

実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールをステップ (ii) で合成した 4-ヒドロキシフェニル-4'-n-プロピルベンゾエートに、シリカゲルカラムクロマトグラフィーの溶出液をヘキサンからトルエンに代え、実施例 1 と同様にして合成した後、ヘキサンで再結晶化することにより 4-[(1-エトキシ)エトキシフェニル]-4'-n-プロピルベンゾエートを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.98 (t, 3H, CH_3), 1.21 (t, 3H, 末端 CH_3), 1.51 (d, 3H, 分岐 CH_3), 1.60~1.79 (m, 2H, CH_2), 2.69 (t, 2H, CH_2), 3.50~3.65 (m, 1H, OCH_2), 3.72~3.89 (m, 1H, OCH_2), 5.38 (q, 1H, 分岐 OCH), 7.04 (d, 2H, C_6H_4), 7.12 (d, 2H, C_6H_4), 7.30 (d, 2H, C_6H_4), 8.10 (d, 2H, C_6H_4).

15 実施例 78: 4-[(1-エトキシ)エトキシフェニル]-4'-n-プロピルオキシ)ベンジルエーテル(化合物 78)の合成



(i) 4'-アセトキシフェニル-4-(n-プロピルオキシ)ベンジルエーテルの合成

実施例 27 のステップ (i) において、4- (ベンジルオキシ) フェノールと n-プロピルブロマイドをそれぞれ実施例 34 のステップ (ii) で合成した 4-アセトキシフェノールと実施例 30 のステップ (i) で合成した 4-n-プロピルオキシベンジルアルコールに
 5 代える以外、実施例 27 のステップ (i) と同様にして 4'-アセトキシフェニル-4- (n-プロピルオキシ) ベンジルエーテルを得た。

(ii) 4'-ヒドロキシフェニル-4- (n-プロピルオキシ) ベンジルエーテルの合成

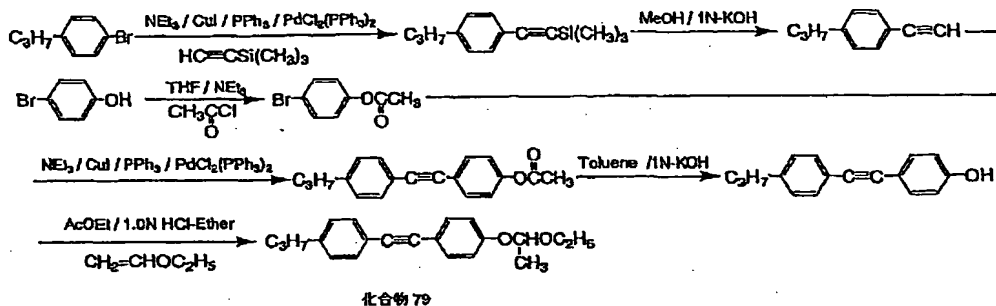
10 実施例 34 のステップ (iv) において、4'-アセトキシフェニル-4-メチルベンジルエーテルをステップ (i) で合成した 4'-アセトキシフェニル-4- (n-プロピルオキシ) ベンジルエーテルに代え、再結晶溶媒をトルエンに代える以外、実施例 34 のステップ (iv) と同様にして 4'-ヒドロキシフェニル-4- (n-プロ
 15 ピルオキシ) ベンジルエーテルを得た。

(iii) 4- [(1-エトキシ) エトキシフェニル] -4'- (n-プロピルオキシ) ベンジルエーテルの合成

実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールをステップ (ii) で合成した 4'-ヒドロキシフェニル-4- (n-プロピルオキシ) ベンジルエーテルに代える以外、実施例 1 と同様にして 4- [(1-エトキシ) エトキシフェニル] -4'- (n-プロピルオキシ) ベ
 20 ンジルエーテルを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.02 (t, 3H, CH_3),
 1.20 (t, 3H, 末端 CH_3), 1.48 (d, 3H, 分岐 CH_3),
 25 1.72~1.90 (m, 2H, CH_2), 3.45~3.62 (m, 1H, OCH_2), 3.73~3.87 (m, 1H, OCH_2),
 3.90 (t, 2H, CH_2O), 4.92 (s, 2H, CH_2O),
 5.28 (q, 1H, 分岐 OCH), 6.90 (d, 2H, C_6H_4),
 7.09 (d, 2H, C_6H_4), 7.33 (d, 2H, C_6H_4).

実施例 79: 1 - { 4 - [(1 - エトキシ) エトキシフェニル] } -
2 - (4 - n - プロピルフェニル) アセチレン (化合物 79) の合成



(i) 1 - プロモ - 4 - アセトキシベンゼンの合成

- 5 実施例 34 のステップ (i) において、4 - (ベンジルオキシ) フェノールを p - プロモフェノールに代える以外、実施例 34 のステップ (i) と同様にして合成することにより、1 - プロモ - 4 - アセトキシベンゼンを得た。

10 (ii) 1 - (4 - アセトキシフェニル) - 2 - (4 - n - プロピルフェニル) アセチレンの合成

- 実施例 31 のステップ (iii) において、1 - (tert - ブトキシカルボニルオキシ) - 4 - プロモベンゼンをステップ (i) で合成した 1 - プロモ - 4 - アセトキシベンゼンに代える以外、実施例 31 のステップ (iii) と同様にして 1 - (4 - アセトキシフェニル)
15 - 2 - (4 - n - プロピルフェニル) アセチレンを得た。

(iii) 1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (4 - n - プロピルフェニル) アセチレンの合成

- 実施例 34 のステップ (iv) において、4' - アセトキシフェニル - 4 - メチルベンジルエーテルをステップ (ii) で合成した 1 -
20 (4 - アセトキシフェニル) - 2 - (4 - n - プロピルフェニル) アセチレンに代える以外、実施例 34 のステップ (iv) と同様にして 1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (4 - n - プロピルフェ

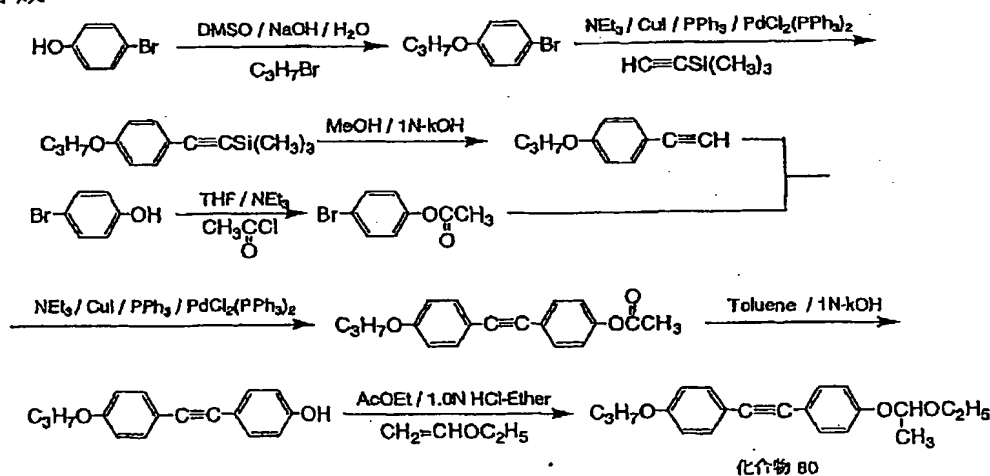
ニル) アセチレンを得た。

(iv) 1- {4- [(1-エトキシ) エトキシフェニル]} - 2- (4-*n*-プロピルフェニル) アセチレンの合成

実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールをステップ (iii) 5 で合成した 1- (4-ヒドロキシフェニル) - 2- (4-*n*-プロピルフェニル) アセチレンに代える以外、実施例 1 と同様にして 1- {4- [(1-エトキシ) エトキシフェニル]} - 2- (4-*n*-プロピルフェニル) アセチレンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.93 (t, 3H, CH_3),
 10 1.20 (t, 3H, 末端 CH_3), 1.51 (d, 3H, 分岐 CH_3), 1.58~1.77 (m, 2H, CH_2), 2.59 (t, 2H, CH_2), 3.47~3.62 (m, 1H, OCH_2), 3.70~3.87 (m, 1H, OCH_2), 5.42 (q, 1H, 分岐 OCH),
 6.97 (d, 2H, C_6H_4), 7.14 (d, 2H, C_6H_4),
 15 7.38~7.48 (m, 4H, C_6H_4).

実施例 80: 1- {4- [(1-エトキシ) エトキシフェニル]} - 2- (4-*n*-プロピルオキシフェニル) アセチレン(化合物 80) の合成



(i) 1- (4-アセトキシフェニル) - 2- (4-*n*-プロピルオキシフェニル) アセチレンの合成

実施例 31 のステップ (iii) において、4-n-プロピルフェニルアセチレンと1-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4-
-プロモベンゼンを実施例 79 のステップ (i) で合成した1-プロ
モ-4-(アセトキシ)ベンゼンと実施例 32 のステップ (iii) で
5 合成した4-(n-プロピルオキシ)フェニルアセチレンに代え、
再結晶溶媒をエタノールからヘキサンに代える以外、実施例 31 の
ステップ (iii) と同様にして1-(4-アセトキシフェニル)-2-
-(4-n-プロピルオキシフェニル)アセチレンを得た。

(ii) 1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4-n-プロピル
10 オキシフェニル)アセチレンの合成

実施例 34 のステップ (iv) において、4'-アセトキシフェニル-4-メチルベンジルエーテルをステップ (i) で合成した1-(4-
-アセトキシフェニル)-2-(4-n-プロピルオキシフェニル)
アセチレンに代える以外、実施例 34 のステップ (iv) と同様にし
15 て1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4-n-プロピルオキ
シフェニル)アセチレンを得た。

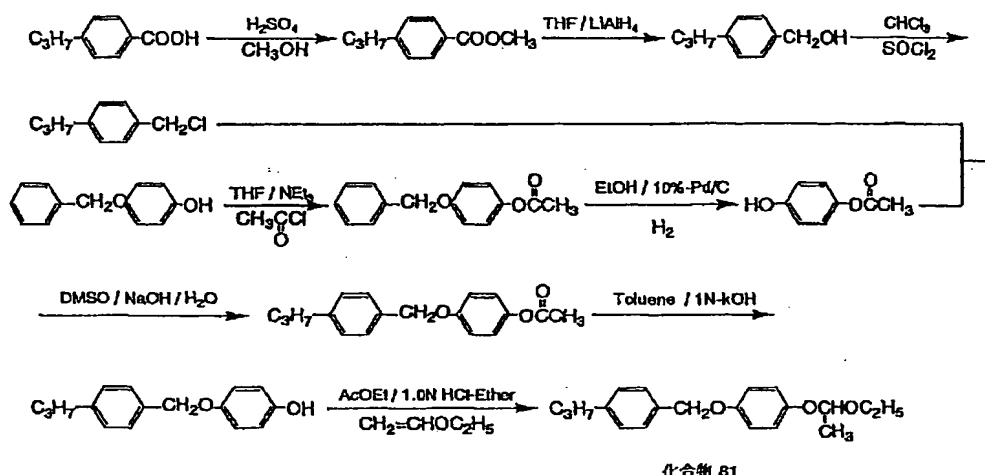
(iii) 1-{4-[(1-エトキシ)エトキシフェニル]}-2-(4-
-n-プロピルオキシフェニル)アセチレンの合成

実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールをステップ (ii)
20 で合成した1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4-n-プロ
ピルオキシフェニル)アセチレンに代える以外、実施例 1 と同様
にして1-{4-[(1-エトキシ)エトキシフェニル]}-2-(4-
-n-プロピルオキシフェニル)アセチレンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.05 (t, 3H, CH_3),
25 1.20 (t, 3H, 末端 CH_3), 1.51 (d, 3H, 分岐 CH_3),
1.73~1.94 (m, 2H, CH_2), 3.48~3.63
(m, 1H, OCH_2), 3.70~3.88 (m, 1H, OCH_2),
3.94 (t, 2H, OCH_2), 5.42 (q, 1H, 分岐 OCH),
6.85 (d, 2H, C_6H_4), 6.96 (d, 2H, C_6H_4),

7. 43 (d, 4H, C₆H₄).

実施例 81: 4-[(1-エトキシ)エトキシフェニル]-4'-(n-プロピル)ベンジルエーテル(化合物 81)の合成



化合物 81

- 5 (i) 4'-アセトキシフェニル-4-(n-プロピル)ベンジルエーテルの合成

実施例 27 のステップ (i) において、4-(ベンジルオキシ)フェノールと n-プロピルプロマイドをそれぞれ実施例 34 のステップ (ii) で合成した 4-アセトキシフェノールと実施例 33 のステップ (iii) で合成した 4-n-プロピルベンジルクロライドに代える以外、実施例 27 のステップ (i) と同様にして 4'-アセトキシフェニル-4-(n-プロピル)ベンジルエーテルを得た。

- (ii) 4'-ヒドロキシフェニル-4-(n-プロピル)ベンジルエーテルの合成

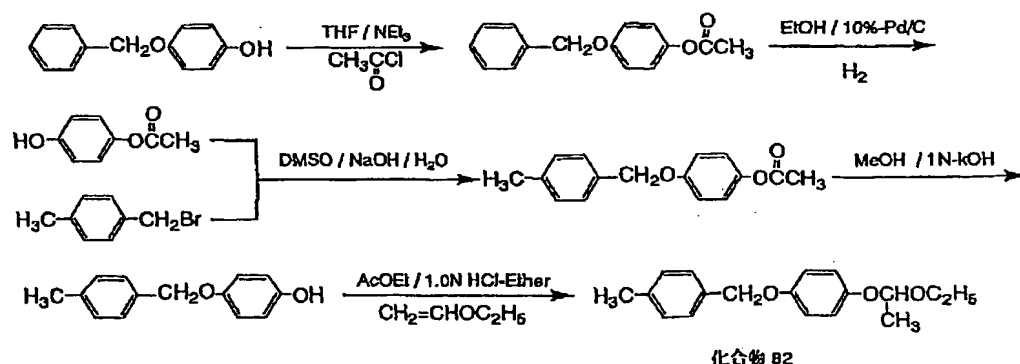
- 15 実施例 34 のステップ (iv) において、4'-アセトキシフェニル-4-メチルベンジルエーテルをステップ (i) で合成した 4'-アセトキシフェニル-4-(n-プロピル)ベンジルエーテルに代える以外、実施例 34 と同様にして 4'-ヒドロキシフェニル-4-(n-プロピル)ベンジルエーテルを得た。

(iii) 4-[(1-エトキシ)エトキシフェニル]-4'-(n-プロピル)ベンジルエーテルの合成

実施例1において、4-イソプロピルフェノールをステップ(ii)で合成した4'-ヒドロキシフェニル-4-(n-プロピル)ベンジルエーテルに、シリカゲルカラムクロマトグラフィーの溶出液をヘキサンからトルエンに代え、実施例1と同様にして4-[(1-エトキシ)エトキシフェニル]-4'-(n-プロピル)ベンジルエーテルを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.93 (t, 3H, CH_3),
 1.21 (t, 3H, 末端 CH_3), 1.45 (d, 3H, 分岐 CH_3), 1.59~1.760 (m, 2H, CH_2), 2.60 (t, 2H, CH_2), 3.49~3.64 (m, 1H, OCH_2), 3.74~3.90 (m, 1H, OCH_2), 4.99 (s, 2H, CH_2O), 5.25 (q, 1H, 分岐 OCH), 6.84~6.98 (m, 4H, C_6H_4), 7.19 (d, 2H, C_6H_4), 7.34 (d, 2H, C_6H_4).

実施例82: 4-[(1-エトキシ)エトキシフェニル]-4'-メチルベンジルエーテル(化合物82)の合成

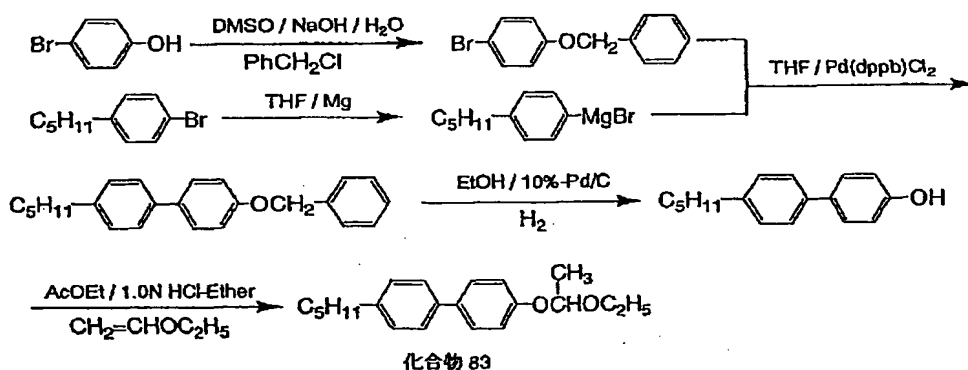


20 実施例1において、4-イソプロピルフェノールを実施例34のステップ(iv)で合成した4'-ヒドロキシフェニル-4-メチルベンジルエーテルに、シリカゲルカラムクロマトグラフィーの溶出

液をヘキサンからトルエンに代え、実施例1と同様にして4-[(1-エトキシ)エトキシフェニル]-4'-メチルベンジルエーテルを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.20 (t, 3H, 末端 CH_3), 1.45 (d, 3H, 分岐 CH_3), 2.37 (s, 3H, CH_3), 3.48~3.62 (m, 1H, OCH_2), 3.74~3.90 (m, 1H, OCH_2), 4.99 (s, 2H, CH_2O), 5.27 (q, 1H, 分岐 OCH), 6.84~6.98 (m, 4H, C_6H_4), 7.18 (d, 2H, C_6H_4), 7.31 (d, 2H, C_6H_4).

実施例83: 4-[(1-エトキシ)エトキシ]-4'-n-ペンチルビフェニル(化合物83)の合成

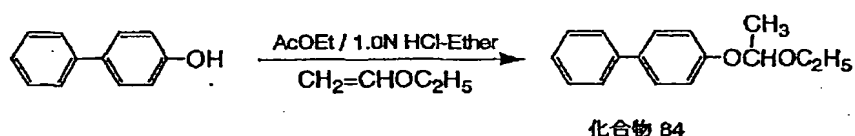


実施例1において、4-イソプロピルフェノールを実施例35のステップ (iii) で合成した4-n-ペンチル-4'-ヒドロキシビフェニルに、シリカゲルカラムクロマトグラフィーの溶出液をヘキサンからトルエンに代え、実施例1と同様にして4-[(1-エトキシ)エトキシ]-4'-n-ペンチルビフェニルを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.90 (t, 3H, CH_3), 1.25 (t, 3H, 末端 CH_3), 1.29~1.48 (m, 4H, CH_2), 1.54 (d, 3H, 分岐 CH_3), 1.59~1.75 (m, 4H, CH_2), 2.63 (t, 3H, CH_2), 3.50~3.66

(m, 1H, OCH₂), 3.75~3.90 (m, 1H, OCH₂), 5.42 (q, 1H, 分岐OCH), 7.05 (d, 2H, C₆H₄), 7.22 (d, 2H, C₆H₄), 7.48 (t, 4H, C₆H₄).

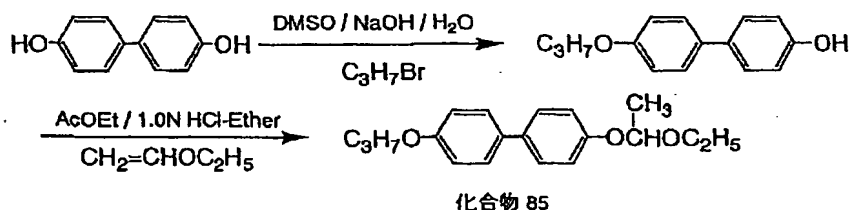
実施例84: 4-[(1-エトキシ)エトキシフェニル]ベンゼン
5 (化合物84)の合成



実施例1において、4-イソプロピルフェノールを4-フェニル
フェノールに、シリカゲルカラムクロマトグラフィーの溶出液をヘ
キサンからトルエンに代え、実施例1と同様にして4-[(1-エト
10 キシ)エトキシフェニル]ベンゼンを得た。

¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 1.21 (t, 3H, 末端CH₃), 1.53 (d, 3H, 分岐CH₃), 3.50~3.69 (m, 1H, OCH₂), 3.76~3.91 (m, 1H, OCH₂), 5.42 (q, 1H, 分岐OCH), 7.24 (d, 2H, C₆H₄), 7.
15 30~7.39 (m, 1H, C₆H₅), 7.39~7.49 (m, 2H, C₆H₅), 7.52~7.63 (m, 4H, C₆H₄とC₆H₅).

実施例85: 4-[(1-エトキシ)エトキシ]-4'-(n-プロ
ピルオキシ)ビフェニル(化合物85)の合成

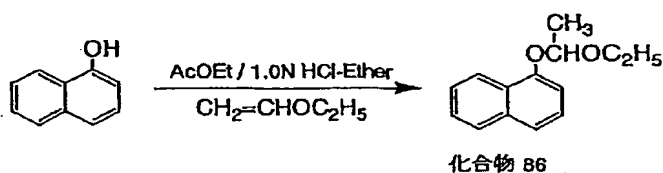


20 実施例1において、4-イソプロピルフェノールを実施例37の
ステップ(i)で合成した4-n-プロピルオキシ-4'-ヒドロキ
シビフェニルに、シリカゲルカラムクロマトグラフィーの溶出液を

ヘキサンからトルエンに代え、実施例 1 と同様にして 4-[(1-エトキシ)エトキシ]-4'-(n-プロピルオキシ)ビフェニルを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.08 (t, 3H, CH_3),
 5 1.24 (t, 3H, 末端 CH_3), 1.52 (d, 3H, 分岐 CH_3), 1.78~1.92 (m, 2H, CH_2), 3.49~3.68
 (m, 1H, OCH_2), 3.75~3.90 (m, 1H, OCH_2), 3.95 (t, 2H, OCH_2), 5.40 (q, 1H, 分岐 OCH),
 6.95 (d, 2H, C_6H_4), 7.05 (d, 2H, C_6H_4),
 10 7.46 (t, 4H, C_6H_4).

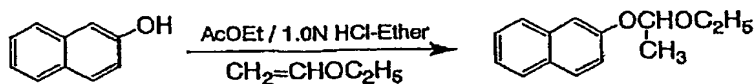
実施例 86: 1-(1-エトキシ)エトキシナフタレン(化合物 86)の合成



実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールを 1-ナフトールに、シリカゲルカラムクロマトグラフィーの溶出液をヘキサンからトルエンに代え、実施例 1 と同様にして 1-(1-エトキシ)エトキシナフタレンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.24 (t, 3H, 末端 CH_3), 1.52 (d, 3H, 分岐 CH_3), 3.49~3.68 (m, 1H, OCH_2), 3.75~3.90 (m, 1H, OCH_2), 5.40 (q, 1H, 分岐 OCH), 7.32 (q, 1H, C_{10}H_7), 7.42~7.58 (m, 3H, C_{10}H_7), 7.74 (d, 1H, C_{10}H_7), 7.81~8.00 (m, 2H, C_{10}H_7).

実施例 87: 2-(1-エトキシ)エトキシナフタレン(化合物 87)の合成

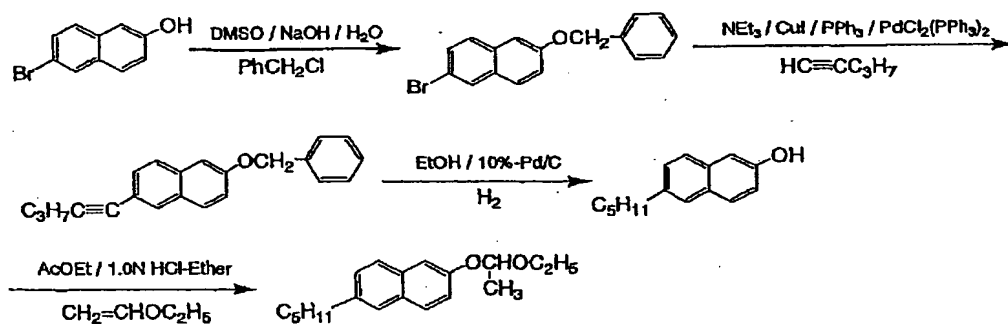


化合物 87

実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールを 2-ナフトールに、シリカゲルカラムクロマトグラフィーの溶出液をヘキサンからトルエンに代え、実施例 1 と同様にして 2-(1-エトキシ)エトキシナフタレンを得た。

- 5 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.24 (t, 3H, 末端 CH_3), 1.52 (d, 3H, 分岐 CH_3), 3.49~3.68 (m, 1H, OCH_2), 3.75~3.90 (m, 1H, OCH_2), 5.40 (q, 1H, 分岐 OCH), 7.31 (q, 1H, C_{10}H_7), 7.41~7.52 (m, 2H, C_{10}H_7), 7.64 (d, 1H, C_{10}H_7), 7.77~7.88 (m, 3H, C_{10}H_7).
- 10

実施例 88: 6-n-ペンチル-2-(1-エトキシ)エトキシナフタレン(化合物 88)の合成



化合物 88

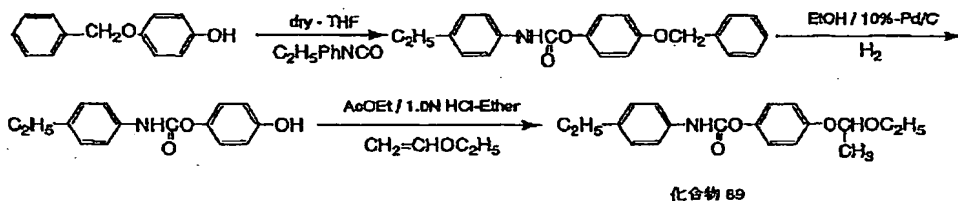
- 実施例 1 において、4-イソプロピルフェノールを実施例 41 の
- 15 ステップ (iii) で合成した 6-n-ペンチル-2-ナフトールに、シリカゲルカラムクロマトグラフィーの溶出液をヘキサンからトルエンに代え、実施例 1 と同様にして 6-n-ペンチル-2-(1-エトキシ)エトキシナフタレンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.90 (t, 3H, CH_3),

1. 23 (t, 3H, 末端CH₃), 1.29~1.48 (m, 4H, CH₂), 1.54 (d, 3H, 分岐CH₃), 1.56~1.78 (m, 2H, CH₂), 2.63 (t, 2H, CH₂), 3.50~3.68 (m, 1H, OCH₂), 3.75~3.91 (m, 1H, OCH₂), 5.42 (q, 1H, 分岐OCH), 7.24~7.37 (m, 2H, C₁₀H₆), 7.59 (d, 2H, C₁₀H₆), 7.68~7.80 (q, 2H, C₁₀H₆).

実施例89: 4-(1-エトキシ)エトキシ-N-(4-エチルフェニル)カーバメート(化合物89)の合成

10



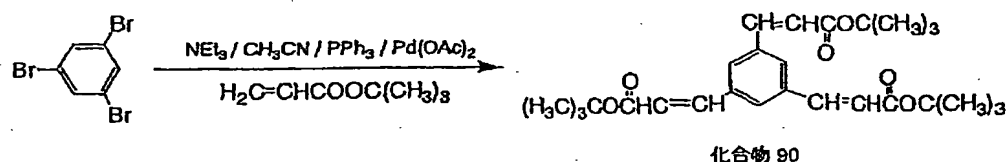
実施例1において、4-イソプロピルフェノールを実施例42のステップ(ii)で合成した4-(ヒドロキシフェニル)-N-(4-エチルフェニル)カーバメートに代える以外、実施例1と同様にして4-(1-エトキシ)エトキシ-N-(4-エチルフェニル)

15 カーバメートを得た。

- ¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 1.12 (t, 3H, CH₃), 1.23 (t, 3H, 末端CH₃), 1.54 (d, 3H, 分岐CH₃), 2.63 (t, 2H, CH₂), 3.50~3.68 (m, 1H, OCH₂), 3.75~3.91 (m, 1H, OCH₂), 5.42 (q, 1H, 分岐OCH), 6.87 (s, 1H, NH), 7.14~7.21 (m, 6H, C₆H₄), 7.35 (d, 2H, C₆H₄).

20

実施例90: 1, 3, 5-トリ(2-tert-ブトキシカルボニルビニル)ベンゼン(化合物90)の合成

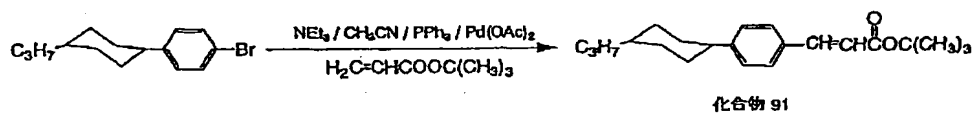


実施例 44 において、4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4'-プロモビフェニルを1,3,5-トリプロモベンゼンに代える以外、実施例 44 と同様にして1,3,5-トリ(2-tert-ブトキシカルボニルビニル)ベンゼンを得た。

- 5 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.55 (s, 27H, tert-Bu), 6.42 (d, 3H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.56 (d, 3H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.60 (s, 3H, C_6H_4).

実施例 91: 1-(2-tert-ブトキシカルボニルビニル)-4-(trans-4'-n-プロピルシクロヘキシル)ベンゼン(化合物 91)の合成

10

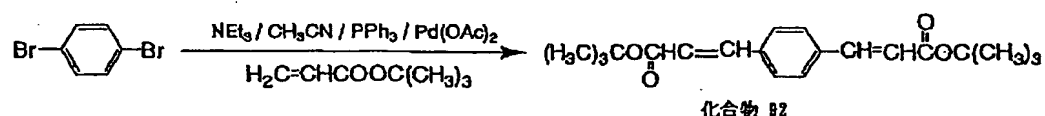


実施例 44 において、4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4'-プロモビフェニルを1-(trans-4-n-プロピルシクロヘキシル)-4-プロモベンゼンに代える以外、実施例 44 と同様にして1-(2-tert-ブトキシカルボニルビニル)-4-(trans-4'-n-プロピルシクロヘキシル)ベンゼンを得た。

- 15 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.90 (t, 3H, CH_3), 0.95~1.50 (m, 9H, C_2H_4 と C_6H_{10}), 1.55 (s, 27H, tert-Bu), 1.80~1.98 (m, 4H, C_6H_4), 2.39~2.59 (m, 1H, C_6H_{10}), 6.32 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.21 (d, 2H, C_6H_4), 7.42 (d, 2H, C_6H_4), 7.56 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$).
- 20

実施例 92: 1,4-ジ(2-tert-ブトキシカルボニルビ

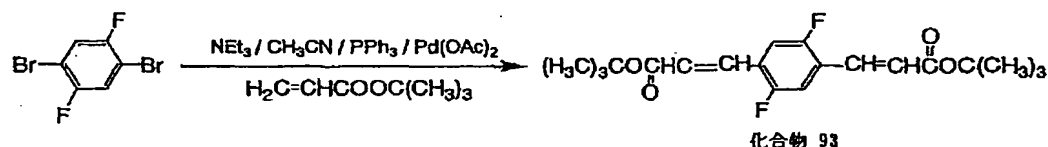
ニル) ベンゼン(化合物 9 2)の合成



実施例 44において、4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4'-プロモビフェニルをp-ジプロモベンゼンに、再結晶
5 溶媒をメタノールからエタノールに代える以外、実施例 44と同様に
にして1, 4-ジ(2-tert-ブトキシカルボニルビニル)ベンゼンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.54 (s, 18H, tert-Bu), 6.39 (d, 2H, CH=CH), 7.51 (s, 4
10 H, C_6H_4), 7.56 (d, 2H, CH=CH)。

実施例 93: 1, 4-ジフルオロ-2, 5-ジ(2-tert-ブトキシカルボニルビニル)ベンゼン(化合物 93)の合成

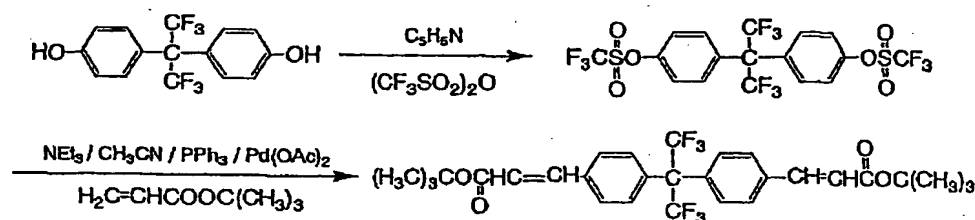


実施例 44において、4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4'-プロモビフェニルを2, 5-ジフルオロ-1, 4-ジ
15 プロモベンゼンに、再結晶溶媒をメタノールからヘキサンに代える
以外、実施例 44と同様にして1, 4-ジフルオロ-2, 5-ジ(2-tert-ブトキシカルボニルビニル)ベンゼンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.55 (s, 18H, tert-Bu), 6.44 (d, 2H, CH=CH), 7.22~7.3
20 9 (m, 2H, C_6H_4), 7.59 (d, 2H, CH=CH)。

実施例 94: 2, 2-ビス[4-(2-tert-ブトキシカルボニルビニル)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(化合物 94)

の合成



(i) 2, 2-ビス [4- (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパンの合成

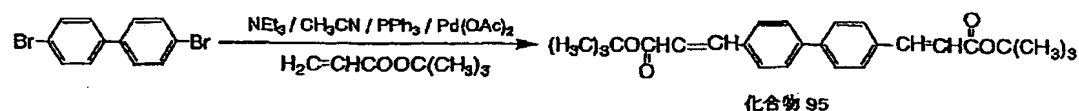
- 5 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン 5.0 g (14.9 mmol) を脱水ピリジン (C_5H_5N) 50 ml に溶解し、さらに無水トリフルオロメタンスルホン酸 8.8 g (31.2 mmol) を氷冷下で加えて室温で 24 時間反応させた。反応溶液を氷水の中へ投入後、塩酸を加えて系内を酸性にした。生じた固体をろ過、水洗、乾燥後、ヘキサンで再結晶することにより
- 10 2, 2-ビス [4- (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン 7.07 g (11.8 mmol) を得た。

- (ii) 2, 2-ビス [4- (2-tert-ブトキシカルボニルビニル) フェニル] ヘキサフルオロプロパンの合成
- 15 実施例 44 において、4- (tert-ブトキシカルボニルオキシ) -4'-プロモビフェニルをステップ (i) で合成した 2, 2-ビス [4- (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパンに代え、実施例 44 と同様にして合成した後、

- 20 シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: ヘキサン/酢酸エチル = 95/5) にて精製することにより 2, 2-ビス [4- (2-tert-ブトキシカルボニルビニル) フェニル] ヘキサフルオロプロパンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.55 (s, 18H, *tert*-Bu), 6.40 (d, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.39 (d, 4H, C_6H_4), 7.51 (d, 4H, C_6H_4), 7.57 (d, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$).

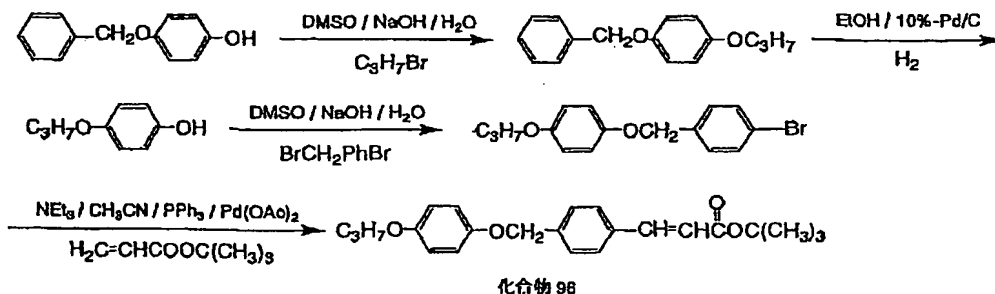
- 5 実施例 95: 4, 4'-ジ(2-*tert*-ブトキシカルボニルビニル)ビフェニル(化合物 95)の合成



- 実施例 44において、4-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)-4'-プロモビフェニルを4, 4'-ジプロモビフェニルに、
10 再結晶溶媒をメタノールからエタノールに代える以外、実施例 44と同様にして4, 4'-ジ(2-*tert*-ブトキシカルボニルビニル)ビフェニルを得た。

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.55 (s, 18H, *tert*-Bu), 6.51 (d, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.50~7.6
15 8 (m, 10H, C_6H_4 と $\text{CH}=\text{CH}$).

- 実施例 96: 4'-*n*-プロピルオキシフェニル-4-(2-*tert*-ブトキシカルボニルビニル)ベンジルエーテル(化合物 96)の合成



- 20 (i) 4'-*n*-プロピルオキシフェニル-4-プロモベンジルエーテルの合成

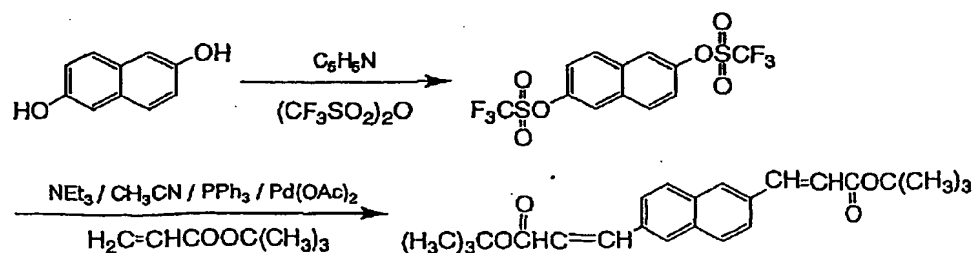
実施例 27 のステップ (i) において、4-（ベンジルオキシ）フェノールを実施例 27 のステップ (ii) で合成した 1-（n-プロピルオキシ）フェノールに、n-プロピルプロマイドを p-プロモベンジルプロマイドに代える以外、実施例 27 のステップ (i) と同様にして 4'-n-プロピルオキシフェニル-4-プロモベンジルエーテルを得た。

(ii) 4'-n-プロピルオキシフェニル-4-（2-tert-ブトキシカルボニルビニル）ベンジルエーテルの合成

実施例 44 において、4-（tert-ブトキシカルボニルオキシ）-4'-プロモビフェニルをステップ (i) で合成した 4'-（n-プロピルオキシ）フェニル-4-プロモベンジルエーテルに、再結晶溶媒をメタノールからヘキサンに代える以外、実施例 44 と同様にして 4'-n-プロピルオキシフェニル-4-（2-tert-ブトキシカルボニルビニル）ベンジルエーテルを得た。

¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 1.01 (t, 3H, CH₃), 1.55 (s, 9H, tert-Bu), 1.69~1.79 (m, 2H, CH₂), 3.88 (t, 2H, OCH₂), 5.01 (s, 2H, OCH₂), 6.36 (d, 1H, CH=CH), 6.74~6.92 (m, 4H, C₆H₄), 7.34~7.55 (m, 4H, C₆H₄), 7.58 (d, 1H, CH=CH)。

実施例 97: 2, 6-ジ（2-tert-ブトキシカルボニルビニル）ナフタレン(化合物 97)の合成



化合物 97

(i) 2, 6-ジ(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフタレンの合成

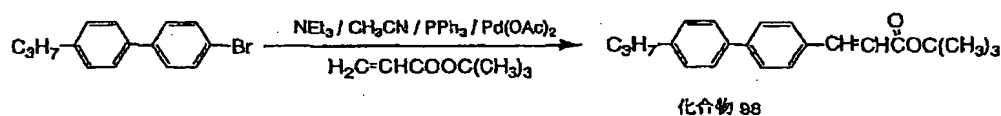
実施例 94 のステップ (i) において、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンを 2, 6-ジヒドロキシナフタレンに代え、実施例 94 のステップ (i) と同様にして合成した後、メタノールで再結晶することにより 2, 6-ジ(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフタレンを得た。

(ii) 2, 6-ジ(2-tert-ブトキシカルボニルビニル)ナフタレンの合成

10 実施例 44 において、4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4'-プロモビフェニルをステップ (i) で合成した 2, 6-ジ(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフタレンに、再結晶溶媒をメタノールからアセトンに代える以外、実施例 44 と同様にして 2, 6-ジ(2-tert-ブトキシカルボニルビニル)ナフタレンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.56 (s, 18H, tert-Bu), 6.50 (d, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.62~7.92 (m, 8H, C_{10}H_6 と $\text{CH}=\text{CH}$)。

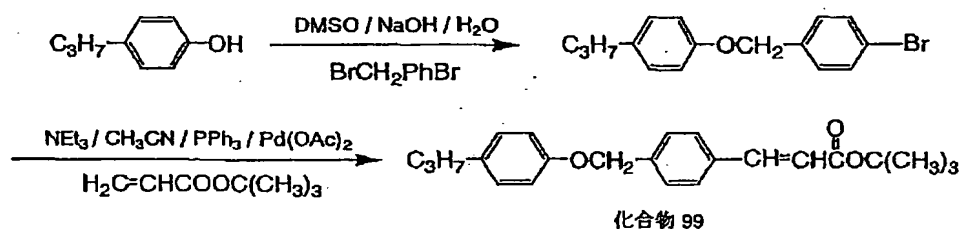
20 実施例 98: 4-n-プロピル-4'-(2-tert-ブトキシカルボニルビニル)ビフェニル(化合物 98)の合成



実施例 44 において、4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)-4'-プロモビフェニルを 4-n-プロピル-4'-プロモビフェニルに、再結晶溶媒をメタノールからヘキサンに代える以外、
25 実施例 44 と同様にして 4-n-プロピル-4'-(2-tert-ブトキシカルボニルビニル)ビフェニルを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.99 (t, 3H, CH_3), 1.55 (s, 9H, *tert*-Bu), 1.60~1.82 (m, 2H, CH_2), 2.64 (t, 2H, CH_2), 6.39 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.26 (d, 2H, C_6H_4), 7.48~7.68 (m, 7H, C_6H_4 と $\text{CH}=\text{CH}$).

実施例 99: 4'-*n*-プロピルフェニル-4-(2-*tert*-ブトキシカルボニルビニル)ベンジルエーテル(化合物 99)の合成



10 (i) 4'-*n*-プロピルフェニル-4-ブromoベンジルエーテルの合成

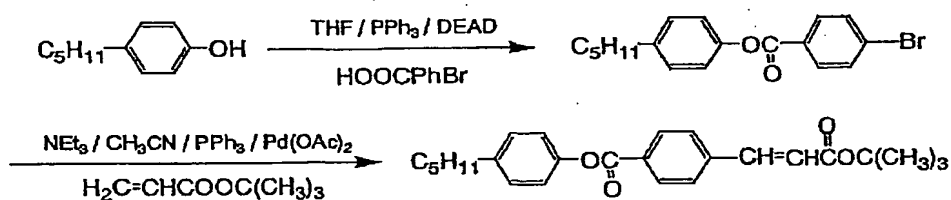
実施例 27 のステップ (i) において、4-(ベンジルオキシ)フェノールを 4-*n*-プロピルフェノールに、*n*-プロピルブロマイドを *p*-ブromoベンジルブロマイドに代える以外、実施例 27 のステップ (i) と同様にして 4'-*n*-プロピルフェニル-4-ブromoベンジルエーテルを得た。

(ii) 4'-*n*-プロピルフェニル-4-(2-*tert*-ブトキシカルボニルビニル)ベンジルエーテルの合成

実施例 44 において、4-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)-4'-ブromoフェニルをステップ (i) で合成した 4'-*n*-プロピルフェニル-4-ブromoベンジルエーテルに、再結晶溶媒をメタノールからヘキサンに代える以外、実施例 44 と同様にして 4'-*n*-プロピルフェニル-4-(2-*tert*-ブトキシカルボニルビニル)ベンジルエーテルを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.91 (t, 3H, CH_3), 1.55 (s, 9H, *tert*-Bu), 1.53~1.719 (m, 2H, CH_2), 2.52 (t, 2H, CH_2), 5.06 (s, 2H, OCH_2), 6.37 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.88 (d, 2H, C_6H_4), 7.09 (d, 2H, C_6H_4), 7.43 (d, 2H, C_6H_4), 7.52 (d, 2H, C_6H_4), 7.59 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$).

実施例100: 4'-*n*-ペンチルフェニル-4-(2-*tert*-ブトキシカルボニルビニル)ベンゾエート(化合物100)の合成



化合物 100

(i) 4'-*n*-ペンチルフェニル-4-プロモベンゾエートの合成
 実施例24のステップ(iii)において、4-プロピルオキシ安息香酸と4-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)フェノールを、
 4'-*n*-ペンチルフェノールと

-プロモ安息香酸(HOOCPhBr)に代える以外、実施例24のステップ(iii)と同様にして4'-*n*-ペンチルフェニル-4-プロモベンゾエートを得た。

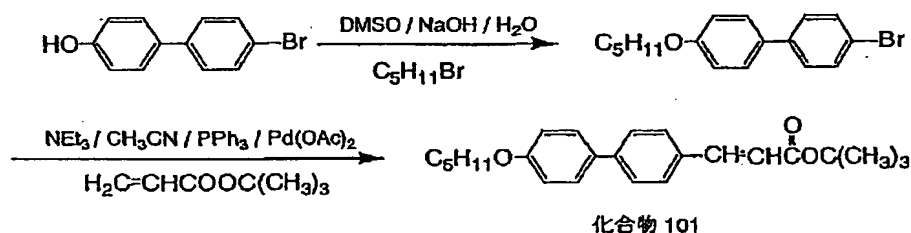
(ii) 4'-*n*-ペンチルフェニル-4-(2-*tert*-ブトキシカルボニルビニル)ベンゾエートの合成

実施例44において、4-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)-4'-プロモビフェニルをステップ(i)で合成した4'-*n*-ペンチルフェニル-4-プロモベンゾエートに、再結晶溶媒をメタノールからヘキサンに代える以外、実施例44と同様にして4'-*n*-ペンチルフェニル-4-(2-*tert*-ブトキシカルボニル

ルビニル) ペンゾエートを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.90 (t, 3H, CH_3), 1.24~1.48 (m, 4H, C_2H_4), 1.55 (s, 9H, *tert*-Bu), 1.58~1.75 (m, 2H, CH_2), 2.564 (t, 2H, CH_2), 6.49 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.11 (d, 2H, C_6H_4), 7.23 (d, 2H, C_6H_4), 7.62 (d, 2H, C_6H_4), 7.63 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 8.19 (d, 2H, C_6H_4).

実施例 101: 4'-*n*-ペンチルオキシ-4-(2-*tert*-ブトキシカルボニルビニル) ビフェニル(化合物 101)の合成



(i) 4'-*n*-ペンチルオキシ-4-ブロモビフェニルの合成

実施例 27 のステップ (i) において、4-(ベンジルオキシ)フェノールを 4'-ヒドロキシ-4-ブロモビフェニルに、*n*-プロピルプロマイドを *n*-ペンチルプロマイドに、再結晶溶媒をメタノールからエタノールに代える以外、実施例 27 のステップ (i) と同様にして 4'-*n*-ペンチルオキシ-4-ブロモビフェニルを得た。

(ii) 4'-*n*-ペンチルオキシ-4-(2-*tert*-ブトキシカルボニルビニル) ビフェニルの合成

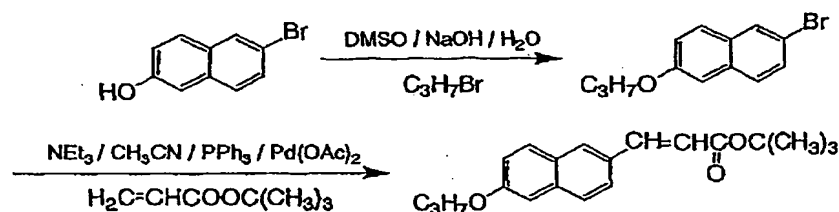
20 実施例 44 において、4-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)-4'-ブロモビフェニルをステップ (i) で合成した 4'-*n*-ペンチルオキシ-4-ブロモビフェニルに、再結晶溶媒をメタノールからヘキサンに代える以外、実施例 44 と同様にして 4'-*n*-ペンチルオキシ-4-(2-*tert*-ブトキシカルボニルビニル) ビフェニルを得た。

ル) ビフェニルを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.94 (t, 3H, CH_3), 1.30~1.55 (m, 4H, C_2H_4), 1.55 (s, 9H, *tert*-Bu), 1.74~1.90 (m, 2H, CH_2), 4.00 (t, 2H, OCH_2), 6.39 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.98 (d, 2H, C_6H_4), 7.50~7.61 (d, 6H, C_6H_4), 7.61 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$).

実施例 102: 2-*n*-プロピルオキシ-6-(2-*tert*-ブトキシカルボニルビニル) ナフタレン(化合物 102)の合成

10



化合物 102

(i) 2-*n*-プロピルオキシ-6-ブロモナフタレンの合成

実施例 27 のステップ (i) において、4-(ベンジルオキシ)フェノールを 2-ヒドロキシ-6-ブロモナフタレンに、再結晶溶媒をメタノールからヘキサンに代える以外、実施例 27 のステップ (i) と同様にして 2-*n*-プロピルオキシ-6-ブロモナフタレンを得た。

15

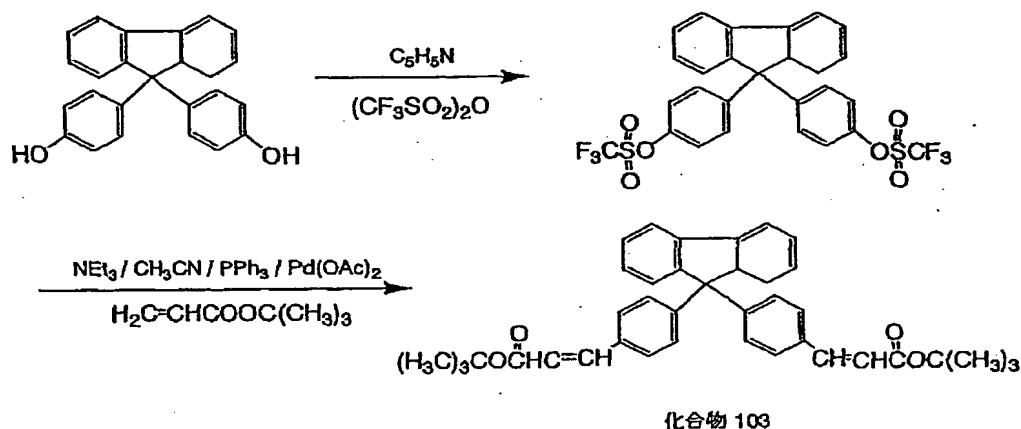
(ii) 2-*n*-プロピルオキシ-6-(2-*tert*-ブトキシカルボニルビニル) ナフタレンの合成

実施例 44 において、4-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)-4'-プロモビフェニルをステップ (i) で合成した 2-(*n*-プロピルオキシ)-6-ブロモナフタレンに、再結晶溶媒をメタノールからヘキサンに代える以外、実施例 44 と同様にして 2-*n*-プロピルオキシ-6-(2-*tert*-ブトキシカルボニルビニル) ナフタレンを得た。

20

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.09 (t, 3H, CH_3), 1.55 (s, 9H, *tert*-Bu), 1.78~1.99 (m, 2H, CH_2), 4.05 (t, 2H, OCH_2), 6.43 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.09~7.20 (m, 2H, C_{10}H_6), 7.57~7.88 (m, 5H, C_6H_4 と $\text{CH}=\text{CH}$).

実施例103: 9, 9-ビス[4-(2-*tert*-ブトキシカルボニルビニル)フェニル]フルオレン(化合物103)の合成



(i) 9, 9-ビス[4-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フェニル]フルオレンの合成

実施例94のステップ(i)において、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンを9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンに代え、実施例94のステップ(i)と同様にして合成した後、ヘキサン/酢酸エチル混合溶媒で再結晶することにより9, 9-ビス[4-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フェニル]フルオレンを得た。

(ii) 9, 9-ビス[4-(2-*tert*-ブトキシカルボニルビニル)フェニル]フルオレンの合成

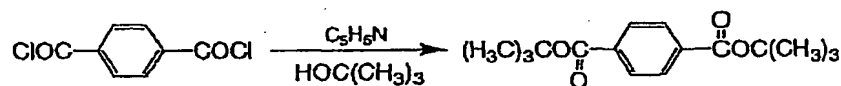
実施例44において、4-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)-4'-ブロモビフェニルをステップ(i)で合成した9, 9-ビス[4-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フェニル]フ

ルオレンに、トリフェニルホスフィンをトリ-*o*-トリルホスフィンに代え、実施例44と同様にして合成した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液：トルエン）にて精製することにより

9, 9-ビス[4-(2-*tert*-ブトキシカルボニルビニル)

フェニル]フルオレンを得た。
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.53 (s, 18H, *tert*-Bu), 6.29 (d, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.08~7.45 (m, 14H, C_6H_4 と C_{13}H_8), 7.51 (d, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.78 (d, 2H, C_{13}H_8).

10 実施例104: 1, 4-ジ(*tert*-ブチル)テレフタレート(化合物104)の合成

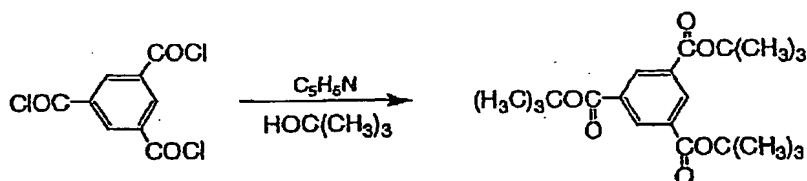


化合物 104

テレフタル酸クロリド5.0g (24.6mmol)を脱水ピリジン50mlに溶解し、さらに*tert*-ブタノール4.0g (5
 15 4.1mmol)を加えて室温で24時間反応させた。反応溶液を氷水の中へ投入し、塩酸を加えて系内を酸性にした後、生じた沈殿をろ過、水洗、乾燥後、メタノールで再結晶することにより1, 4-ジ(*tert*-ブチル)テレフタレート6.1g (21.9mmol)を得た。

20 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.60 (s, 18H, *tert*-Bu), 8.02 (s, 4H, C_6H_4).

実施例105: 1, 3, 5-トリ(*tert*-ブチル)トリメセート(化合物105)の合成

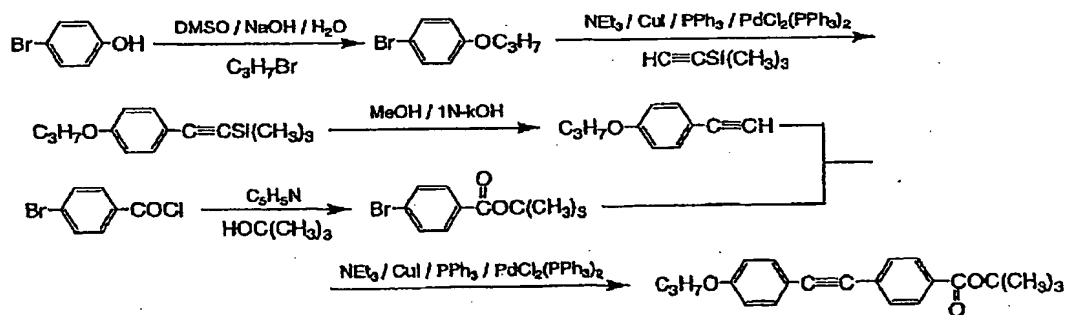


化合物 105

実施例 104 において、テレフタル酸クロリドをトリメシン酸クロリドに代える以外、実施例 104 と同様にして 1, 3, 5-トリ (tert-ブチル) トリメセートを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.60 (s, 27H, tert-Bu), 8.72 (s, 3H, C_6H_3).

実施例 106: 1-[4-(tert-ブトキシカルボニル)フェニル]-2-(4-n-プロピルオキシフェニル)アセチレン(化合物 106)の合成



化合物 106

10 (i) 1-tert-ブチル-4-プロモベンゾエートの合成

実施例 104 において、テレフタル酸クロリドを 4-プロモベンゾイルクロリドに代える以外、実施例 104 と同様にして 1-[4-(tert-ブトキシカルボニル)フェニル]-2-(4-n-プロピルオキシフェニル)アセチレンを得た。

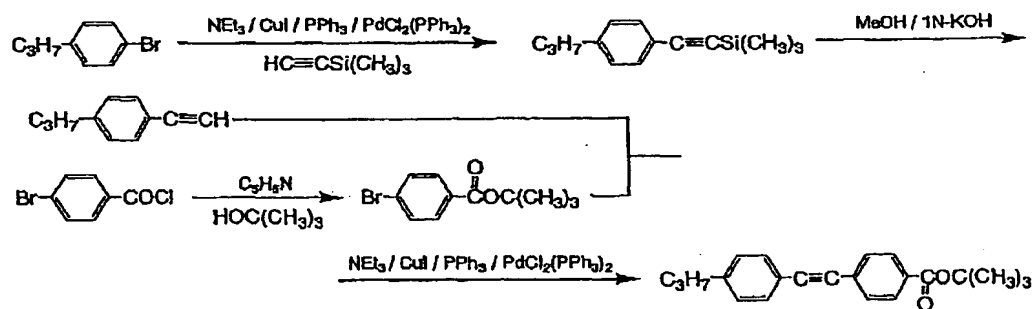
15 (ii) 1-[4-(tert-ブトキシカルボニル)フェニル]-2-(4-n-プロピルオキシフェニル)アセチレンの合成

実施例 31 のステップ (i) において、1-n-プロピル-4-ブ

ロモベンゼンとトリメチルシリルアセチレンをステップ (i) で合成した 1-tert-ブチル-4-ブロモベンゾエートと実施例 32 のステップ (iii) で合成した 4-n-プロピルオキシフェニルアセチレンに代える以外、実施例 31 のステップ (i) と同様にして反応
 5 させた後、反応溶液を氷水の中へ投入して、塩酸を加えて系内を酸性にした。生じた固体を濾過・水洗乾燥後、ヘキサンで再結晶することにより 1-[4-(tert-ブトキシカルボニル)フェニル]-2-(4-n-プロピルオキシフェニル)アセチレンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.06 (t, 3H, CH_3),
 10 1.60 (s, 9H, tert-Bu), 1.73~1.91 (m, 2H, CH_2), 3.95 (t, 2H, OCH_2), 6.88 (d, 2H, C_6H_4), 7.48 (d, 2H, C_6H_4), 7.53 (d, 2H, C_6H_4), 7.95 (d, 2H, C_6H_4).

実施例 107: 1-[4-(tert-ブトキシカルボニル)フェニル]-2-
 15 -(4-n-プロピルフェニル)アセチレン(化合物 107)の合成



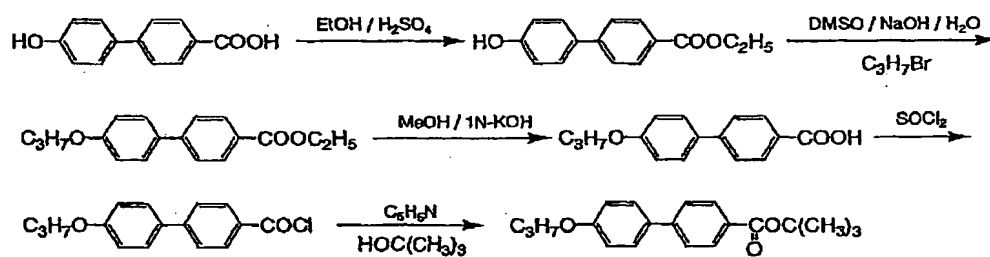
化合物 107

実施例 31 のステップ (i) において、1-n-プロピル-4-ブ
 20 ロモベンゼンとトリメチルシリルアセチレンを実施例 106 のステ
 ップ (i) で合成した 1-tert-ブチル-4-ブロモベンゾエート
 と実施例 31 のステップ (ii) で合成した 4-n-プロピルフェ

ニルアセチレンに代える以外、同様にして反応させた後、反応溶液を氷水の中へ投入して、塩酸を加えて系内を酸性にした。生じた固体を濾過・水洗乾燥後、ヘキサンで再結晶することにより 1- [4- (tert-ブトキシカルボニル) フェニル] - 2- (4-n-プロピルフェニル) アセチレンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.95 (t, 3H, CH_3), 1.59 (s, 9H, tert-Bu), 1.59~1.75 (m, 2H, CH_2), 2.60 (t, 2H, CH_2), 7.18 (d, 2H, C_6H_4), 7.46 (d, 2H, C_6H_4), 7.55 (d, 2H, C_6H_4), 7.96 (d, 2H, C_6H_4).

実施例 108: 4' - (n-プロピルオキシ) - 4 - (tert-ブトキシカルボニル) ビフェニル (化合物 108) の合成



化合物 108

(i) 4 - (4-ヒドロキシフェニル) 安息香酸エチルの合成

実施例 33 のステップ (i) において、4-n-プロピル安息香酸を 4 - (4-ヒドロキシフェニル) 安息香酸に、メタノールをエタノールに代える以外、実施例 33 のステップ (i) と同様にして合成した後、トルエンで再結晶することにより 4 - (4-ヒドロキシフェニル) 安息香酸エチルを得た。

(ii) 4 - (4-n-プロピルオキシフェニル) 安息香酸の合成

実施例 24 のステップ (ii) において、4-ヒドロキシ安息香酸メチルをステップ (i) で合成した 4 - (4-ヒドロキシフェニル) 安息香酸エチルに代える以外、実施例 24 のステップ (ii) と同様

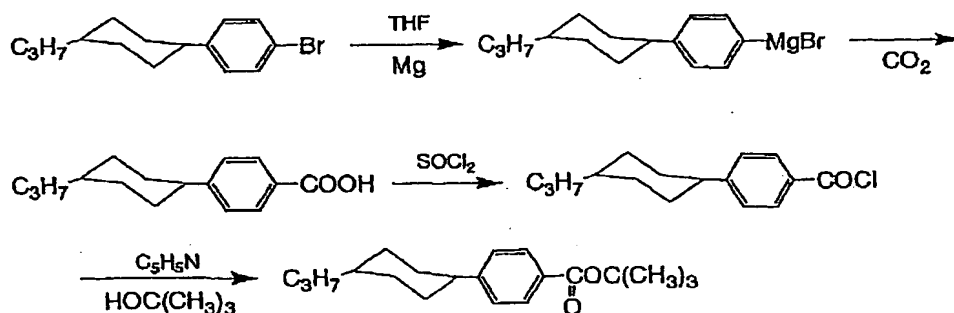
にして4-(4-n-プロピルオキシフェニル)安息香酸エチルを得た。

(iii) 4'-(n-プロピルオキシ)-4-(tert-ブトキシカルボニル)ビフェニルの合成

- 5 ステップ(ii)で合成した4-(4-n-プロピルオキシフェニル)安息香酸5.0g(19.5mmol)に塩化チオニル10mlを加え一晚還流した。過剰の塩化チオニルを除去した後、実施例104と同様にして4'-(n-プロピルオキシ)-4-(tert-ブトキシカルボニル)ビフェニルを得た。

- 10 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.07 (t, 3H, CH_3), 1.61 (s, 9H, tert-Bu), 1.78~1.94 (m, 2H, CH_2), 3.99 (t, 2H, OCH_2), 6.99 (d, 2H, C_6H_4), 7.55 (d, 2H, C_6H_4), 7.60 (d, 2H, C_6H_4), 8.02 (d, 2H, C_6H_4).

- 15 実施例109: 4-(trans-4-プロピルシクロヘキシル)-1-tert-ブチルベンゾエート(化合物109)の合成



化合物 109

(i) p-(trans-4-プロピルシクロヘキシル)安息香酸の合成

- 20 マグネシウム0.88g(36.7mmol)と1-(trans-4-n-プロピルシクロヘキシル)-4-プロモベンゼン10.0g(35.6mmol)を溶かした乾燥テトラヒドロフラン5

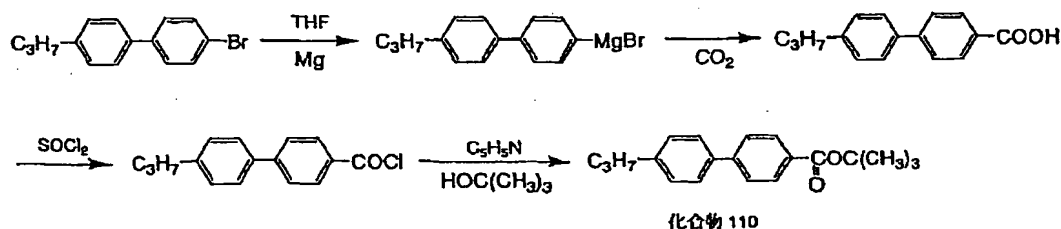
0 ml の溶液から調整した Grignard 試薬を、ドライアイスに投入した。ドライアイスが気化後、塩酸水を加え生じた沈殿をろ過、水洗乾燥後、トルエンで再結晶することにより、p-(trans-4-プロピルシクロヘキシル)安息香酸 7.5 g (30.5 mmol) を得た。

(ii) 4-(trans-4-プロピルシクロヘキシル)-1-tert-ブチルベンゾエートの合成

実施例 108 の (iii) において、4-(4-n-プロピルオキシフェニル)安息香酸をステップ (i) で合成した p-(trans-4-プロピルシクロヘキシル)安息香酸に代える以外、実施例 108 の (iii) と同様にして合成した後、エタノールで再結晶することにより 4-(trans-4-プロピルシクロヘキシル)-1-tert-ブチルベンゾエートを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.90 (t, 3H, CH_3), 0.95~1.55 (m, 9H, C_2H_4 と C_6H_{10}), 1.55 (s, 9H, tert-Bu), 1.84~1.99 (m, 4H, C_6H_{10}), 2.49~2.67 (m, 1H, C_6H_{10}), 7.35 (d, 2H, C_6H_4), 8.06 (d, 2H, C_6H_4).

実施例 110: 4-(4-n-プロピルフェニル)-1-tert-ブチルベンゾエート(化合物 110)の合成



(i) 4-(4-n-プロピルフェニル)安息香酸の合成

実施例 109 のステップ (i) において、1-(trans-4-n-プロピルシクロヘキシル)-4-プロモベンゼンを 4-n-プロピル-4'-プロモビフェニルに代える以外、実施例 109 のス

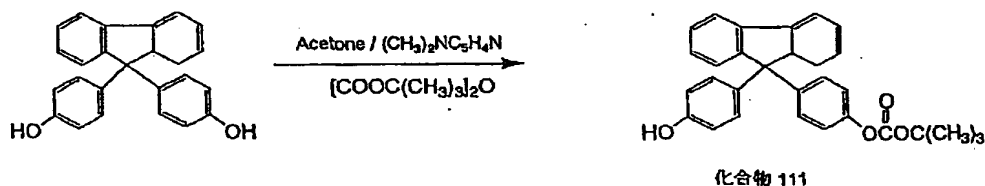
テップ (i) と同様にして 4-(4-n-プロピルフェニル)安息香酸を得た。

(ii) 4-(4-n-プロピルフェニル)-1-tert-ブチルベンゾエートの合成

- 5 実施例 108 の (iii) において、4-(4-n-プロピルオキシフェニル)安息香酸をステップ (i) で合成した 4-(4-n-プロピルフェニル)安息香酸に代える以外、実施例 108 の (iii) と同様にして合成した後、エタノールで再結晶することにより 4-(4-n-プロピルフェニル)-1-tert-ブチルベンゾエートを
10 得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 0.98 (t, 3H, CH_3), 1.60 (s, 9H, tert-Bu), 1.60~1.80 (m, 2H, CH_2), 2.65 (t, 2H, CH_2), 7.28 (d, 2H, C_6H_4), 7.55 (d, 2H, C_6H_4), 7.63 (d, 2H, C_6H_4), 8.04 (d, 2H, C_6H_4).

実施例 111: 9-[4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル] 9-[4-ヒドロキシフェニル]フルオレン(化合物 111)の合成



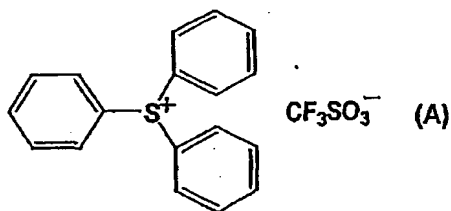
- 20 実施例 20 において、ジ-tert-ブチルジカーボネートを 9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンに対して 1/2 モル用い、シリカゲルカラム(溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=7/3)で精製する以外、実施例 20 と同様にして 9-[4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル] 9-[4-ヒドロキシフェ
25 ニル]フルオレンを得た。

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 1.55 (s, 9H, tert-Bu), 6.67 (d, 2H, C_6H_4), 7.00 (d, 2H, C_6H_4), 7.06 (d, 2H, C_6H_4), 7.19 (d, 2H, C_6H_4), 7.22~7.39 (m, 6H, C_{13}H_8), 7.75 (d, 2H, C_{13}H_8).

実施例112~185 (実施例1~111で得られた光活性物質を含む感光性樹脂組成物の評価)

(1) 感光性樹脂の調製

- ヒドロキシル基のうち35モル%を1-エトキシエトキシ基で保護した平均分子量9,000のポリビニルフェノール樹脂0.5重量部に、ヒドロキシル基のうち37モル%をt-BOC (tert-ブトキシカルボニルオキシ) 基で置換した平均分子量8,500のポリビニルフェノール樹脂0.5重量部を加え、下記式(A)で表される光酸発生剤0.02重量部を添加し、溶媒としてのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート6重量部を混合することによりポジ型フォトレジストを調製した。



(2) 感光性樹脂組成物の調製

- 前記ステップ(1)で得られた感光性樹脂溶液に、表1に示す割合で実施例で得られた光活性化合物を添加し、フッ素樹脂 (ポリテトラフルオロエチレン) ($0.2\ \mu\text{m}$) で濾過して感光性樹脂組成物を得た。なお、表1に示す割合は、前記感光性樹脂溶液の溶剤を除く固形分に対する割合である。

(3) 性能 (感度、 r 値、解像度) 評価

洗浄したシリコンウエハーをヘキサメチルジシラザンで処理した後、前記ステップ(2)で得られた感光性樹脂組成物を、スピナーを用いて乾燥後の膜厚が $0.4\mu\text{m}$ となるように塗布し、ホットプレートにて 100°C で1分間加熱した。次いで、 248nm
5 (KrFエキシマーレーザー)の露光波長を有する縮小投影露光機(キャノン(株)製、FPA-3000EX5, $\text{NA}=0.63$)を用いて、線幅の異なるラインアンドスペースパターンを有するテストマスクを介して、露光量を段階的に変えて露光した。このウエハーをホットプレートにて 100°C で1分間加熱した後、 2.38
10 重量%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液で1分間パドル現像してポジ型パターンを得た。

前記ポジ型パターンにつき、以下のようにして各特性を評価した。

- (i)感度：ライン幅 $0.25\mu\text{m}$ のライン：スペース $=1:1$ がマスク寸法どおりになる露光量で表示した。(値が小さいほど高感度で
15 良好)
- (ii) γ (ガンマ)値：露光量の対数に対する規格化した残膜厚(初期膜厚を1としたときの膜厚)の変化(いわゆる感度曲線)をプロットし、残膜厚が0となる点で接線を引き、この接線の傾きを γ (ガンマ)値とした。(この値が高いほどコントラストが大きく良好)
- 20 (iii)解像度：ライン幅 $0.25\mu\text{m}$ のライン：スペース $=1:1$ がマスク寸法どおりになる露光量でラインが分離する最小寸法で表示した。(値が小さいほど高解像度で良好)

結果を表1及び表2に示す。なお、表1には比較例として、光活性化合物を含有しない感光性樹脂組成物の感度及び解像度も記した。

表 1

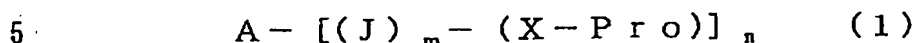
	組成			性能	
	感光性樹脂 (重量部)	光活性化合物		感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)
		種類	重量部		
比較例 1	1	—	—	53	0.24
実施例 112	1	実施例 1	0.11	25	0.16
実施例 113	1	実施例 1	0.25	23	0.17
実施例 114	1	実施例 2	0.11	33	0.16
実施例 115	1	実施例 2	0.25	23	0.17
実施例 116	1	実施例 14	0.25	22	0.16
実施例 117	1	実施例 14	0.43	22	0.16
実施例 118	1	実施例 17	0.05	44	0.18
実施例 119	1	実施例 17	0.11	42	0.19
実施例 120	1	実施例 19	0.11	25	0.17
実施例 121	1	実施例 19	0.18	23	0.16
実施例 122	1	実施例 20	0.05	30	0.17
実施例 123	1	実施例 20	0.11	33	0.17
実施例 124	1	実施例 22	0.11	37	0.18
実施例 125	1	実施例 22	0.25	34	0.19
実施例 126	1	実施例 24	0.11	42	0.19
実施例 127	1	実施例 24	0.25	43	0.20
実施例 128	1	実施例 25	0.11	38	0.16
実施例 129	1	実施例 25	0.25	41	0.17
実施例 130	1	実施例 26	0.11	35	0.16
実施例 131	1	実施例 26	0.25	37	0.17
実施例 132	1	実施例 27	0.11	35	0.16
実施例 133	1	実施例 27	0.25	38	0.17
実施例 134	1	実施例 28	0.11	39	0.16
実施例 135	1	実施例 28	0.25	41	0.17
実施例 136	1	実施例 29	0.11	25	0.18
実施例 137	1	実施例 29	0.25	23	0.18
実施例 138	1	実施例 29	0.43	21	0.18
実施例 139	1	実施例 30	0.11	27	0.20
実施例 140	1	実施例 30	0.25	24	0.20
実施例 141	1	実施例 30	0.43	23	0.19
実施例 142	1	実施例 31	0.11	24	0.16
実施例 143	1	実施例 31	0.25	22	0.16
実施例 144	1	実施例 31	0.43	20	0.15
実施例 145	1	実施例 32	0.11	25	0.16
実施例 146	1	実施例 32	0.25	20	0.16
実施例 147	1	実施例 32	0.43	20	0.16
実施例 148	1	実施例 33	0.11	28	0.16
実施例 149	1	実施例 33	0.25	25	0.15
実施例 150	1	実施例 33	0.43	22	0.16

表 2

	組成			性能	
	感光性樹脂 (重量部)	光活性化合物		感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)
		種類	重量部		
実施例 151	1	実施例 34	0.11	27	0.18
実施例 152	1	実施例 48	0.11	25	0.17
実施例 153	1	実施例 48	0.25	27	0.17
実施例 154	1	実施例 48	0.43	29	0.16
実施例 155	1	実施例 49	0.25	18	0.20
実施例 156	1	実施例 50	0.11	24	0.17
実施例 157	1	実施例 50	0.25	26	0.16
実施例 158	1	実施例 50	0.43	28	0.16
実施例 159	1	実施例 52	0.11	25	0.17
実施例 160	1	実施例 52	0.25	27	0.17
実施例 161	1	実施例 52	0.43	27	0.17
実施例 162	1	実施例 53	0.11	32	0.16
実施例 163	1	実施例 53	0.25	35	0.17
実施例 164	1	実施例 54	0.11	22	0.19
実施例 165	1	実施例 54	0.25	23	0.20
実施例 166	1	実施例 54	0.43	24	0.20
実施例 167	1	実施例 55	0.11	24	0.20
実施例 168	1	実施例 55	0.25	23	0.19
実施例 169	1	実施例 55	0.43	22	0.18
実施例 170	1	実施例 56	0.11	27	0.18
実施例 171	1	実施例 56	0.25	25	0.19
実施例 172	1	実施例 57	0.11	25	0.20
実施例 173	1	実施例 57	0.25	27	0.19
実施例 174	1	実施例 57	0.43	29	0.18
実施例 175	1	実施例 58	0.11	22	0.17
実施例 176	1	実施例 58	0.25	20	0.17
実施例 177	1	実施例 58	0.43	19	0.18
実施例 178	1	実施例 59	0.11	24	0.18
実施例 179	1	実施例 59	0.25	26	0.17
実施例 180	1	実施例 59	0.43	29	0.16
実施例 181	1	実施例 64	0.11	23	0.17
実施例 182	1	実施例 64	0.25	25	0.16
実施例 183	1	実施例 64	0.43	28	0.16
実施例 184	1	実施例 70	0.05	21	0.17
実施例 185	1	実施例 70	0.11	20	0.16

請求の範囲

1. 感光剤と組み合わせて用いられる光活性化合物であって、下記式(1)で表される光活性化合物。



(式中、Aは、炭化水素基及び複素環基から選択された少なくとも一種の疎水性基で構成された疎水性ユニットを示し、Jは連結基を示し、X-Proは光照射に起因して脱離可能な保護基Proで保護された親水性基を示す。mは0又は1、nは1以上の整数である)

10 2. 保護基Proが、光照射により、感光剤と関連して脱離可能である請求項1記載の光活性化合物。

3. 保護基Proが、疎水性保護基であり、この疎水性保護基の脱離により、ヒドロキシル基又はカルボキシル基を生成可能である請求項1記載の光活性化合物。

15 4. 保護基Proが、(i)アルコキシアシル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、オキサシクロアルキル基、架橋環式脂環族基、及びアルキルシリル基から選択されたヒドロキシル基に対する保護基、又は(ii)アルキル基、橋架環式脂環族炭化水素基、オキサシクロアルキル基、ラクトン環基、及びカルバモイル基又はN-置換カルバモイル基から選択されたカルボキシル基に対する保護基である請求項1記載の光活性化合物。

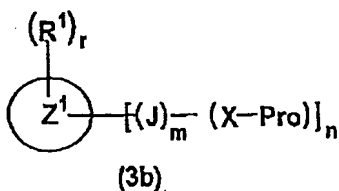
20 5. 式(1)において、疎水性ユニットAが、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基又は芳香族炭化水素基で構成され、親水性基がヒドロキシル基又はカルボキシル基であり、保護基Proが、
25 (i)C₁₋₆アルキル-カルボニル基、C₁₋₆アルコキシ-C₁₋₆アルキル基、C₁₋₆アルコキシ-カルボニル基、オキサシクロアルキル基、ビ又はトリシクロアルキル基、及びC₁₋₆アルキルシリル基から選択されたヒドロキシル基に対する保護基、又は(ii)C₁₋₆アルキル基、ビ又はトリシクロアルキル基、カルバモイル基、N-C₁₋₆

アルキル-カルバモイル基及びN-C₆₋₁₀アリール-カルバモイル基から選択されたカルボキシル基に対する保護基である請求項1記載の光活性化合物。

6. 連結基Jが、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、オキシアルキレン基、アルキレンオキシ基、ポリ(オキシアルキレン)基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、アミド基、ウレタン基、又は尿素基である請求項1記載の光活性化合物。

7. 式(1)において、nが1~10の整数である請求項1記載の光活性化合物。

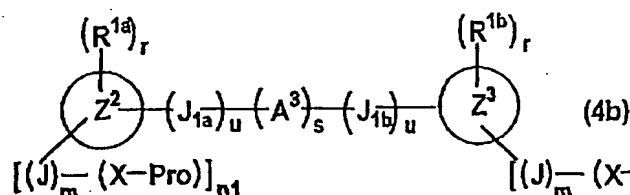
8. 下記式(3b)



(式中、Z¹は、同一又は異なって、炭化水素環又は複素環を示し、R¹は同一又は異なって、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はケイ素含有基を示し、rは0又は1以上の整数を示す。J、m、X、Pro、nは前記に同じ)で表される請求項1記載の光活性化合物。

9. Z¹がC₄₋₄₀脂環族炭化水素又はC₆₋₄₀芳香族炭化水素であり、R¹が、同一又は異なって、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、又はケイ素含有基であり、rが0~4であり、Jが、アルキレン基、アルケニレン基、又はアルキニレン基であり、mが0又は1、nが1~6である請求項9記載の光活性化合物。

10. 下記式(4b)



(式中、 Z^2 及び Z^3 は、同一又は異なって、炭化水素環又は複素環を示し、 A^3 は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、オキシアルキレン基、アルキレンオキシ基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、アミド基、ウレタン基、尿素基、スルホニル基から選択された連結基を示し、 s 及び u は同一又は異なって 0 又は 1 である。 J_{1a} 及び J_{1b} は同一又は異なって A^3 と異なる連結基を示し、 R^{1a} 及び R^{1b} は同一又は異なってハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はケイ素含有基を示し、 $n1$ 及び $n2$ はそれぞれ独立して 0 又は 1 以上の整数であり、 $n1 + n2 \geq 1$ である。 r 、 m 、 X 、 Pro は前記に同じ) で表される請求項 1 記載の光活性化化合物。

1 1. 連結基 A^3 が、直接結合、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、オキシアルキレン基、アルキレンオキシ基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、アミド基、ウレタン基、尿素基又はスルホニル基であるとき、 $u = 0$ であり、連結基 A^3 が、シクロアルキレン基又はアリーレン基であるとき、 $u = 1$ である請求項 1 0 記載の光活性化化合物。

1 2. 連結基 A^3 が、シクロアルキレン基又はアリーレン基であるとき、連結基 J_{1a} 及び J_{1b} が直接結合又はアルキレン基である請求項 1 0 記載の光活性化化合物。

1 3. 連結基 A^3 が、シクロアルキレン基又はアリーレン基であるとき、連結基 J_{1a} 及び J_{1b} が、ハロゲン原子、アルキル基、

シクロアルキル基、アリール基から選択された置換基を有していてもよいアルキレン基である請求項10記載の光活性化合物。

14. $Z^2-(J_{1a})_u-(A^3)_s-(J_{1b})_v-Z^3$ で表される疎水性ユニットが、(a) ビフェノール類、(b) ビス(ヒドロキシアリール)
 5 C_{1-10} アルカン類、(c) ビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、(d) A^3 がカルボニル基、酸素原子、エステル基、アルキレンオキシ基、オキシアルキレン基、アミド基又はスルホニル基であるビスフェノール類、(e) A^3 がベンゼン環であり、 J_{1a} 及び J_{1b}
 10 がアルキレン基であるビスフェノール類及び(h)フルオレン骨格を有するビスフェノール類から選択された化合物に対応する疎水性ユニットであり、 $n_1+n_2=1\sim 10$ である請求項10記載の光活性化合物。

15. ベース樹脂と感光剤と請求項1記載の光活性化合物とで構成されている感光性樹脂組成物。

- 15 16. 水又はアルカリ現像可能である請求項15記載の感光性樹脂組成物。

17. ポジ型感光性樹脂組成物である請求項15記載の感光性樹脂組成物。

- 20 18. ベース樹脂が、酸の作用により親水性基を生成可能な樹脂で構成され、感光剤が光酸発生剤で構成されている請求項15記載の感光性樹脂組成物。

- 25 19. ベース樹脂が、ヒドロキシル基及びカルボキシル基から選択され、かつ酸の作用により脱離可能な保護基で保護可能な親水性基を有する単量体の単独又は共重合体で構成されている請求項15記載の感光性樹脂組成物。

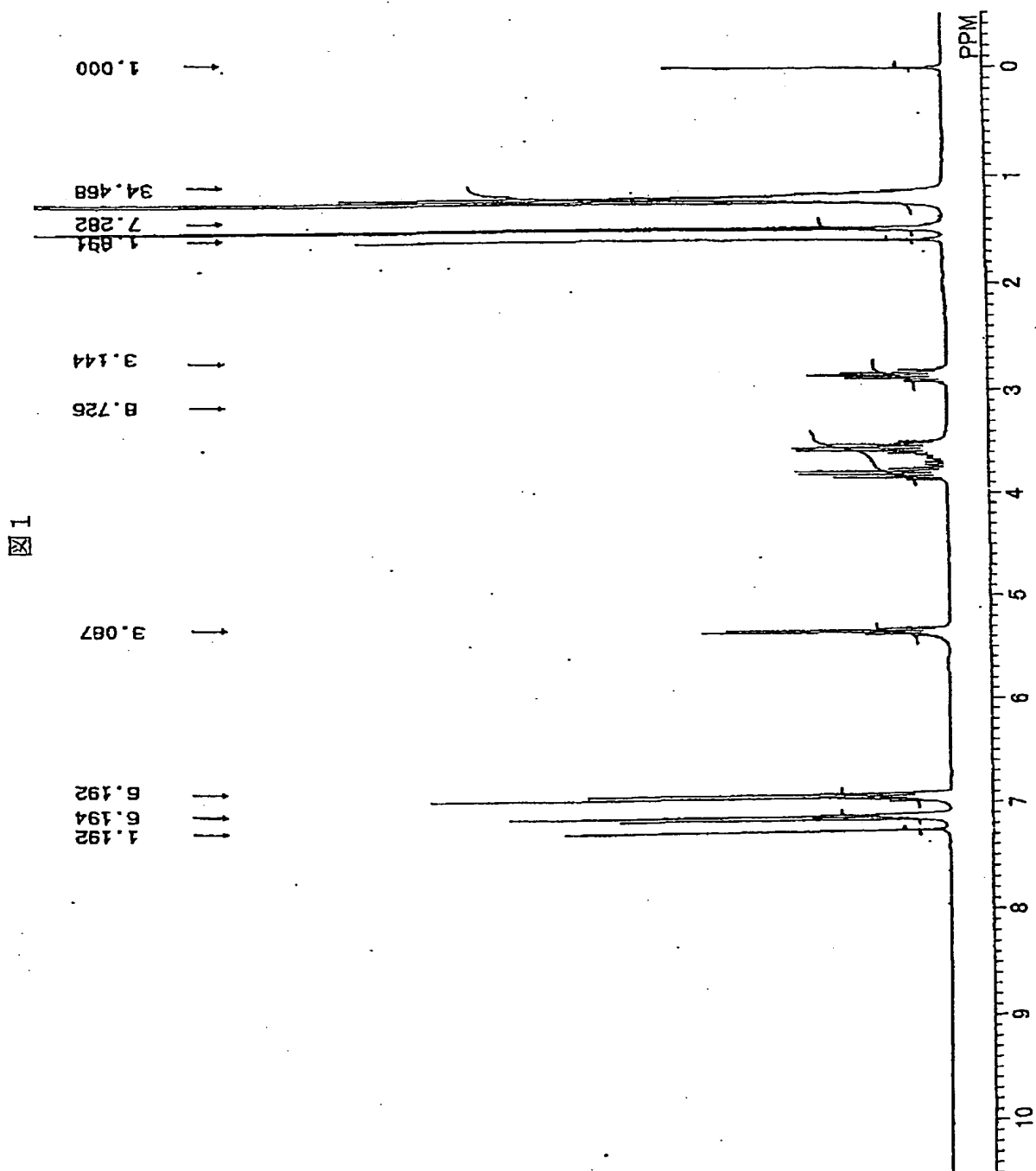
20. 光活性化合物と感光剤との割合(重量比)が、前者/後者=0.01/1~100/1である請求項15記載の感光性樹脂組成物。

21. 感光剤の使用量が、ベース樹脂100重量部に対して0.

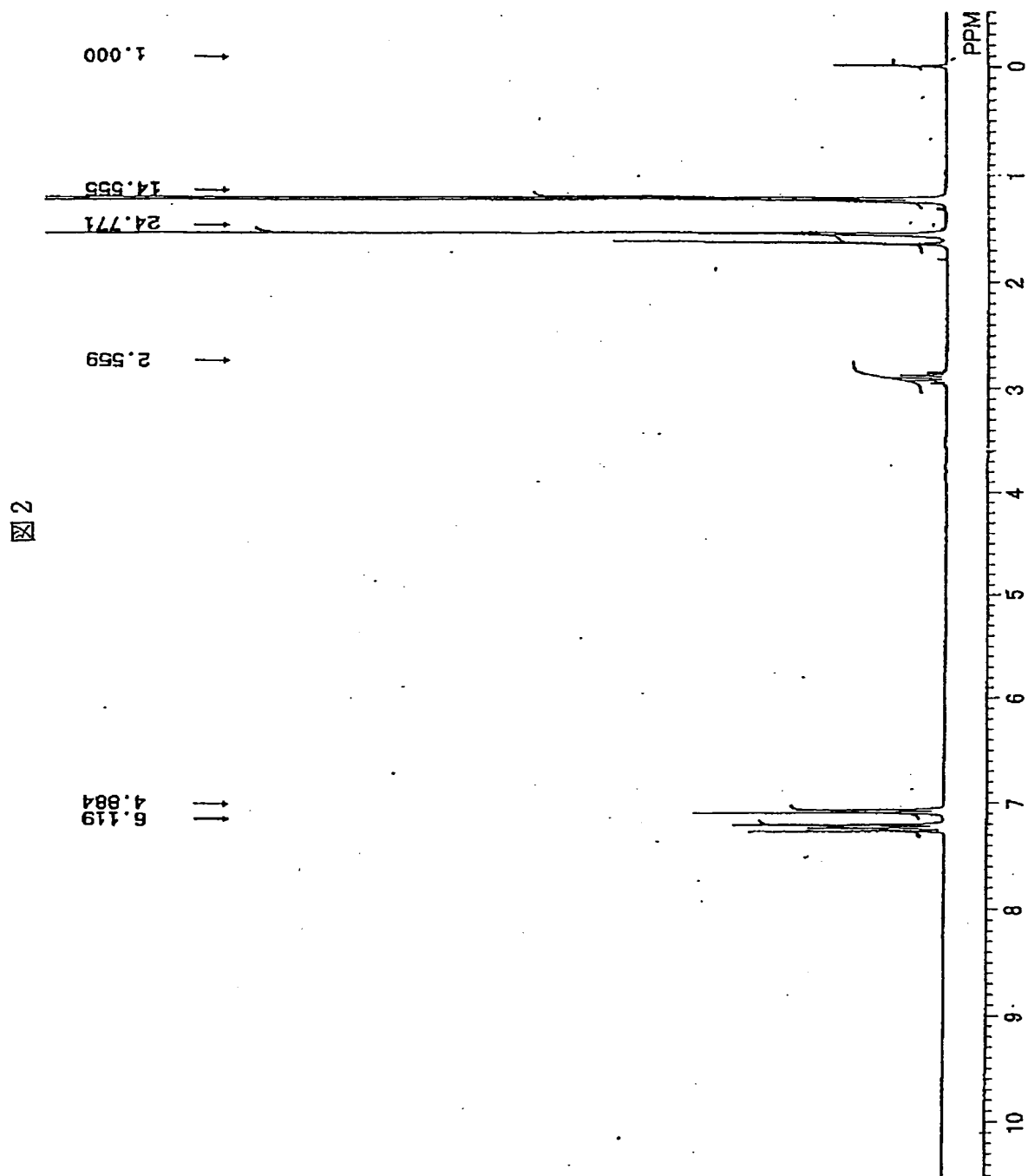
1 ～ 5 0 重量部であり、光活性化合物の使用量が、ベース樹脂 1 0 0 重量部に対して 1 ～ 1 0 0 0 重量部である請求項 1 5 記載の感光性樹脂組成物。

2 2 . 請求項 1 5 記載の感光性樹脂組成物を基板に塗布し、露
5 光した後、加熱処理し、さらに現像してパターンを形成する方法。

1 / 2



2 / 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C43/205, 69/96, 43/225, 69/92, 69/773, 43/215, 69/618,
69/65, 69/734, 69/82, 69/76, 69/94, 235/56, 271/58, 317/22,
C07F7/08, G03F7/004, C08K5/00, C08L101/00, H01L21/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C43/205, 69/96, 43/225, 69/92, 69/773, 43/215, 69/618,
69/65, 69/734, 69/82, 69/76, 69/94, 235/56, 271/58, 317/22,
C07F7/08, G03F7/004, C08K5/00, C08L101/00, H01L21/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 249139 A2 (General Electric Co.), 16 December, 1987 (16.12.87), Claims; pages 3 to 5; examples & JP 63-27829 A Claims; page 4; examples	1-22
X	US 5426016 A (Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha), 20 June, 1995 (20.06.95), Columns 10 to 12, 23 to 24; Claims & US 5252433 A & JP 4-127159 A Claims; pages 5 to 7; Fig. 4	1-22
X	JP 3-289659 A (Toshiba Corp.), 19 December, 1991 (19.12.91), Claims; tables 1, 7 to 15 (Family: none)	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
03 July, 2002 (03.07.02)

Date of mailing of the international search report
16 July, 2002 (16.07.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03140

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-158363 A (Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha), 01 June, 1992 (01.06.92), Claims; page 4; examples (Family: none)	1-22
X	JP 5-232704 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 10 September, 1993 (10.09.93), Claims; examples (Family: none)	1-22
X	JP 6-167811 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 14 June, 1994 (14.06.94), Claims; Par. Nos. [0029] to [0047]; examples (Family: none)	1-22
X	EP 541112 A1 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 12 May, 1993 (12.05.93), Claims; examples & JP 6-51519 A	1-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C07C43/205, 69/96, 43/225, 69/92, 69/773, 43/215, 69/618, 69/65, 69/734, 69/82,
69/76, 69/94, 235/56, 271/58, 317/22,
C07F7/08, G03F7/004, C08K5/00, C08L101/00, H01L21/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C07C43/205, 69/96, 43/225, 69/92, 69/773, 43/215, 69/618, 69/65, 69/734, 69/82,
69/76, 69/94, 235/56, 271/58, 317/22,
C07F7/08, G03F7/004, C08K5/00, C08L101/00, H01L21/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 249139 A2 (GENERAL ELECTRIC COMPANY), 1987. 12. 16, Claims, p. 3-5, Examples & JP 63-27829 A, 特許請求の範囲, 第4頁, 実施例	1-22
X	US 5426016 A (Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha), 1995. 06. 20, Column 10-12, Column 23-24, Claims & US 5252433 A & JP 4-127159 A, 特許請求の範囲, 第5-7頁, 第4図	1-22
X	JP 3-289659 A (株式会社東芝), 1991. 12. 19, 特許請求の範囲, 第1表, 第7-15表 (ファミリーなし)	1-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 07. 02

国際調査報告の発送日

16.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP),
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 直子

4H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 4-158363 A(三菱電機株式会社), 1992. 06. 01, 特許請求の範囲, 第4頁, 実施例 (ファミリーなし)	1-22
X	JP 5-232704 A(日本電信電話株式会社), 1993. 09. 10, 特許請求の範 囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-22
X	JP 6-167811 A(日本合成ゴム株式会社), 1994. 06. 14, 特許請求の範 囲, 【0029】 - 【0047】, 実施例 (ファミリーなし)	1-22
X	EP 541112 A1(FUJI PHOTO FILM CO., LTD.), 1993. 05. 12, Claims, Examples & JP 6-51519 A	1-22